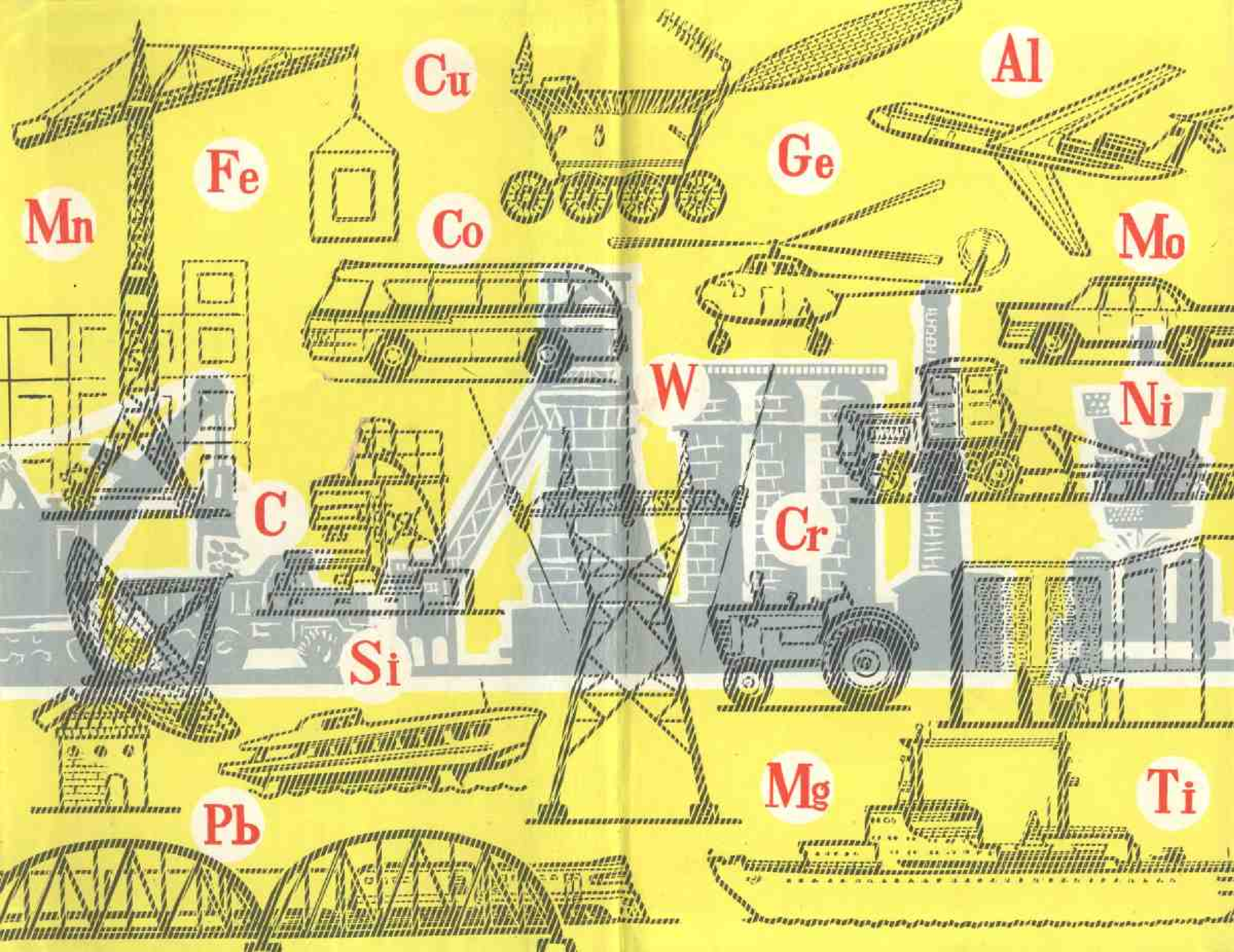
КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО ХИМИИ

2

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Au
P
Al
N
Pt
Cu
Fe


Cu
Al
Fe
Ge
Mn
Co
Mo
W
Ni
C
Cr
Si
Mg
Ti
Pb

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

Пособие для учащихся

ЧАСТЬ II

Москва «ПРОСВЕЩЕНИЕ» 1975

Составитель кандидат химических наук
В. А. Крицман

Книга для чтения по неорганической химии.
К 53 Пособие для учащихся Ч. II. М., «Просвещение», 1975.

303 с. с ил.

На обороте тит. л. сост.: В. А. Крицман.

Книга (для учащихся IX класса) хрестоматийного плана, включает статьи, углубляющие и расширяющие материал школьного курса по неорганической химии.

В ней в доступной и занимательной форме, строго научно рассказывается о важнейших этапах и путях развития химии, перспективах этой науки, сообщается много интересных сведений по ведущим темам курса IX класса.

Авторы отдельных статей рассказывают о добыче, свойствах и применении таких важных для человека металлов, как медь, серебро, золото, платина, вольфрам, молибден, мышьяк, и некоторых других, которые почти не рассматриваются в школьном учебнике. Так же как и в первой книге, в этом пособии можно найти интересные биографии выдающихся русских ученых — химиков и металлургов, а также отрывки из литературных произведений.

Книга кра очно иллюстрирована.

К $\frac{60601-340}{103(03)-75}$ 181—75 **540**

I. ТЕОРИЯ ЭЛЕКТРОЛИТИЧЕСКОЙ ДИССОЦИАЦИИ

В. А. Крицман, Ю. И. Соловьев

ЖИЗНЬ И ДЕЯТЕЛЬНОСТЬ СВАНТЕ АРРЕНИУСА

«Главное, что внес в науку С. Аррениус,— это теория электролитической диссоциации и представление об энергии активации в химических реакциях. Эти его открытия относятся к числу таких, которые составляют базу современной химии»[1]. В этих словах крупнейшего советского физико-химика, лауреата Нобелевской и Государственной премий, акад. Н. Н. Семенова выделены два основных достижения в многогранной научной деятельности С. Аррениуса. Выдающийся шведский ученый был известен не только как химик. С. Аррениус написал много учебников, научных и научно-популярных книг и статей по различным отраслям знания: геофизике и космической физике, астрономии и биологии, физиологии, биохимии и медицине. Поражает разнообразие вопросов, интересовавших его: создание и популяризация теории происхождения небесных тел, изучение влияния атмосферных условий на организм человека, применение количественных методов в биологической химии и многое другое. Один из основоположников советской биологической науки Н. К. Кольцов в предисловии к переводу на русский язык книги С. Аррениуса «Количественные законы в биологической химии» (1925) так представил читателям молодой советской республики шведского ученого: «Автор настоящей книги — один из замечательнейших натуралистов нашего времени, подобно великим натуралистам старых времен он интересуется самыми разнообразными проблемами естествознания и в каждой из них показывает себя прекрасным специалистом»[2]. Но путь к мировому признанию был для С. Аррениуса совсем не прост. И понадобились годы напряженной работы, твер-

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 3.

[2] Цит по кн.: С. Аррениус. Количественные законы в биологической химии. М.—Л., Госиздат, 1925, стр. IV.



Сванте Аррениус (1859—1927)

дость убеждений, настойчивость в достижении цели, беспримерное трудолюбие и громадная выдержка, чтобы сын скромного служащего университета в старинном шведском городе Упсале стал выдающимся ученым. С. Аррениус родился 19 февраля 1859 г. Первым его учителем был студент-богослов, который своей строгостью и педантичностью вызвал у маленького ученика неприязнь к религии, сохранившуюся на всю жизнь. В гимназии С. Аррениус был один из лучших учеников; особенно успешно он занимался математикой и физикой. В 1876 г. он был принят в Упсальский университет. Уже через 2 года (на полгода раньше срока) С. Аррениус сдал экзамен на степень кандидата философии[1]. Однако обучение в Упсальском университете не могло его удовлетворить. Впоследствии С. Аррениус писал, что во время учебы в университете «никогда не слышал с кафедры ни единого слова о Менделеевской системе, а ведь ей было уже больше десяти лет... С физикой, которая была моим основным предметом, дело обстояло совсем плохо... тому, кто хотел овладеть искусством экспериментирования в области физики, не оставалось ничего иного, как покинуть старый университетский город, который, кроме того, был и моим родным городом»[2]. В 1881 г. С. Аррениус приехал в Стокгольм. Там он был принят на работу в физический институт Академии наук, которым руководил профессор Э. Эдлунд, специалист в области теории электричества. В 1882 г. С. Аррениус начал изучение электропроводности сильно разбавленных водных растворов электролитов.

К этому времени были опубликованы работы, в которых рассматривались физические свойства растворов. В 1805 г. Г. Гротгус разработал теорию электропроводности растворов электролитов, показав, что при электролизе происходит обмен заряженными частицами молекул воды и электролита. Через 13 лет Г. Гротгус отказался от представления о необходимости электрического тока

[1] Степень кандидата и доктора философии в зарубежных университетах присваивались раньше (а в ряде случаев и теперь) за работы в области естественных наук.

[2] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 10—12.

для свободного обмена заряженными частицами электролитов в растворе.

Наиболее интенсивно изучение электрических свойств растворов началось во второй половине XIX в. Уже в 1857 г. Р. Клаузиус опроверг представление М. Фарадея, что в молекулах раствора электролита ионы прочно связаны друг с другом. По мнению Р. Клаузиуса, при тепловом движении молекул происходит их столкновение. В некоторых случаях сталкивающиеся молекулы распадаются на составные части. Эти части вновь соединяются.

Представления Р. Клаузиуса о диссоциации молекул электролита в растворе были развиты в исследованиях В. Гитторфа о подвижности ионов (1853-1859). В. Гитторф считал, что «возникновение ионов не должно являться результатом действия электрического тока, так как ионы электролита не могут быть связаны прочно в молекулах»[1]. И, наконец, в 1875—1883 г. были опубликованы исследования Ф. Кольрауша и Р. Ленца электропроводности водных растворов солей и кислот различной концентрации. Ф. Кольрауш показал, что подвижность определенного иона в сильно разбавленном растворе постоянна и не зависит от природы электролита (закон «независимого движения ионов»).

Таким образом к 1883 г. работами ряда ученых было показано, что в растворах электролитов существует постоянный обмен ионов и некоторые из них существуют короткое время в свободном состоянии. Но эти работы лишь создали предпосылки для возникновения теории электролитической диссоциации, так как они в основном были выполнены физиками и не использовались в химии.

Высказанные некоторыми химиками (К. Вальсоном — 1870 г., особенно П. Фавром и К. Вальсоном — 1872 г.) представления о диссоциации веществ в растворе не были ими применены для объяснения многих химических явлений. Только С. Аррениус создал стройную теорию электролитической диссоциации. Первые представления о диссоциации молекул электролита возникли у С. Аррениуса весной 1883 г. при написании им докторской диссертации. Однако С. Аррениус выражает свои взгляды еще не совсем последовательно и четко. Так вместо выражения «степень диссоциации молекул в растворе» С. Аррениус употребляет термин «коэффициент активности электролита», который он определяет как отношение фактически имеющегося в растворе количества ионов к тому числу ионов, которое было бы в растворе, «если бы электролит был полностью расщеплен на простые электролитические молекулы»[2]. Так С. Аррениус конкретизирует высказанное им положение о распаде молекул электролита в водном растворе на две части: электролитически активную и неактивную. В следующих тезисах ученый все более отчетливо формирует свои взгляды. Так в 31-м

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 41.

[2] Там же, стр. 48.

тезисе он утверждает, что соль расщепляется полностью, когда количество воды в растворе бесконечно велико. Анализируя экспериментальные данные, С. Аррениус пришел к выводу, что для разбавленных растворов электропроводность и реакционная способность электролитов в растворе зависят от количества содержащихся в нем ионов.

Диссертация С. Аррениуса была опубликована в «Приложениях» к «Трудам Академии наук» в Стокгольме в 1883 г. В том же году С. Аррениус защитил свою работу и получил степень доктора философии. Теория С. Аррениуса была довольно скептически принята физиками и химиками в Упсальском университете, его диссертация не получила высшей оценки совета факультета. Это не позволяло С. Аррениусу стать доцентом университета и продолжить исследования. Чтобы реабилитировать свою работу, С. Аррениус послал ее на отзыв самым крупным европейским ученым-физикам и химикам, таким, как Р. Клаузиус, Л. Мейер, В. Оствальд, Я. Г. Вант-Гофф. Знаменитые физики и химики высоко отозвались о диссертации молодого автора. Более того, один из них — рижский профессор В. Оствальд — увидел в теории С. Аррениуса интересное обоснование для проводимых им в то время работ и решил познакомиться со шведским коллегой. В августе 1884 г. В. Оствальд приехал на несколько дней в Упсалу. Выслушав от С. Аррениуса более подробное изложение его теории, В. Оствальд очень тепло отозвался о работе С. Аррениуса и сразу же предложил ему должность доцента на кафедре в Рижском политехническом институте. Поддержка В. Оствальда сыграла очень большую роль в дальнейшей деятельности С. Аррениуса. Под влиянием бесед В. Оствальда с профессорами Упсальского университета там в конце 1884 г. была организована доцентура по физической химии, которую и занял С. Аррениус. В 1884—1885 гг. он занимался исследованием зависимости между вязкостью растворов и их проводимостью. В декабре 1885 г. С. Аррениус получил от Академии наук трехлетнюю командировку для работы в лучших зарубежных лабораториях. Во время этой командировки он посетил большинство крупнейших европейских физиков и химиков, занимавшихся изучением проблем химической динамики и электропроводности растворов. Зиму 1886 г. С. Аррениус пробыл в Риге, где изучал совместно с В. Оствальдом электропроводность водных растворов различных веществ. Эти исследования явились хорошим подтверждением основных положений докторской диссертации С. Аррениуса. «В памятных мне и любимых лабораториях политехникума я вместе с В. Оствальдом производил исследования, которые остались моими любимыми духовными детьми»,[1] — вспоминал С. Аррениус. Зимний семестр (1886—1887) С. Аррениус провел в старинном немецком университетском городе Вюрцбурге. Здесь он занимался изучением электропровод-

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, И. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 21—22.

ности газов и познакомился с крупнейшим впоследствии немецким физико-химиком В. Нернстом. В это время С. Аррениус прочитал статью Я. Вант-Гоффа «Химическое равновесие в системах газов и разведенных растворов». Автор этой работы показал, что в большинстве случаев осмотическое давление[1] подчиняется газовым законам. Но для всех растворов электролитов осмотическое давление оказалось значительно большим, чем это можно было ожидать на основании газовых законов. Эта работа имела большое значение для развития теории электролитической диссоциации. 30 марта 1887 г. С. Аррениус направил Я. Вант-Гоффу письмо, в котором раскрыл физический смысл коэффициента i[2], формально введенного Я. Вант-Гоффом в выражение для вычисления осмотического давления. С. Аррениус показал, что этот коэффициент зависит от величины степени диссоциации. В ответе С. Аррениусу Я. Вант-Гофф пишет:

«Что касается Вашего замечания, что число ионов идет примерно в ногу со значениями i, то это следует из большинства известных мне случаев... Я чувствовал потребность выразить в этом ответе свой большой интерес к Вашим, я полагаю, весьма плодотворным мыслям»[3]. Уже в конце 1887 г. была опубликована классическая работа С. Аррениуса «О диссоциации растворенных в воде веществ». В ней автор на основании анализа большого экспериментального материала сделал отчетливый вывод: молекулы электролита диссоциируют в растворе на заряженные частицы (ионы).

Два основных положения были выдвинуты автором в этой статье: 1) закон Вант-Гоффа о равенстве газового и осмотического давления в одинаковых условиях применим для всех веществ, в том числе и для электролитов; 2) каждый электролит в водном растворе состоит частично из диссоциированных молекул, число которых при разбавлении раствора увеличивается. В бесконечно разбавленных растворах имеются только диссоциированные молекулы. Причем степень электролитической диссоциации α можно численно определить по формуле $\alpha = \frac{M_v}{M_\infty}$, где M_v — молекулярная электропроводность при рассматриваемой концентрации, M_∞ — электропроводность бесконечно разбавленного раствора. Именно эти положения послужили основой теории электролитической диссоциации. «Самым убеди-

---

[1] *Осмотическое давление* — давление, оказываемое растворимым веществом; если в раствор поместить перегородку, разделяющую раствор и чистый растворитель или два раствора различной концентрации, то при ударах молекул веществ, для которых перегородка непроницаема, возникает осмотическое давление. Вместо прямых измерений осмотического давления, являющихся громоздкими и нередко ненадежными, обычно определяют осмотические свойства данного раствора (понижение точки замерзания или повышение точки кипения раствора, понижение давления насыщенного пара растворителя при данной температуре).

[2] Коэффициент i показывает отношение между теоретическим и экспериментальным значениями осмотического давления.

[3] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 53.

тельным доказательством правильности теории диссоциации с момента ее появления, — вспоминал позже С. Аррениус, — было хорошее совпадение значений α, вычисленных по электропроводности и по точке замерзания, двум свойствам, которые кажутся совершенно независимыми друг от друга»[1]. После публикации этой статьи С. Аррениуса теория электролитической диссоциации была окончательно сформулирована.

В последующие 2 года С. Аррениус провел ряд важных работ, подтверждающих теорию электролитической диссоциации: обнаружил экзотермический характер диссоциации электролитов, определил теплоту диссоциации воды. В 1890 г. им была разработана теория гидролиза солей. На основании одного из основных положений теории электролитической диссоциации — существования активных и неактивных молекул в растворе электролита — С. Аррениус в 1889 г. предложил новую меру реакционной способности соединений — энергию активации. Введенное им в кинетику уравнение Аррениуса применялось длительное время (в ряде случаев применяется и сейчас) для изучения механизмов реакций. С его помощью из результатов опытов определяют основные количественные характеристики химического процесса. Таким образом, уже через 2 года после создания теории электролитической диссоциации ее положения оказали сильное стимулирующее действие на развитие химической кинетики. Теория С. Аррениуса находила все больше сторонников главным образом среди молодых ученых, однако в течение еще долгого времени ее основные положения толковались некоторыми учеными неправильно. Так, в работах, опубликованных после статьи С. Аррениуса (1887), сторонники теории электролитической диссоциации отмечали, что электролиты распадаются не на атомы, а на ионы (до 1887 г. С. Аррениус и его последователи не проводили резкого различия между атомами и ионами). Противники же теории С. Аррениуса полагали, что электрический заряд не может резко изменить свойства атомов. Поэтому многие химики трактовали представления С. Аррениуса как попытку доказать, что в водных растворах электролитов присутствуют, по существу, свободные атомы составных частей электролитов. Они приписывали, например, С. Аррениусу утверждение, что в растворе хлорида натрия содержится в свободном состоянии натрий и хлор. Происходило это потому, что атом считали абсолютно неизменным. Лишь дальнейшее развитие физики и химии показало правильность представлений С. Аррениуса.

Широкому распространению новой теории способствовали в большой степени работы Я. Вант-Гоффа, В. Оствальда, С. Аррениуса. Сделанные ими на основании теории электролитической диссоциации выводы о характере протекания реакций в растворах и страстные выступления в полемике с противниками этой теории

---

[1] Цит. по кн. Ю И Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М Изд-во АН СССР, 1959, стр. 61.

привлекли на их сторону довольно много химиков и физиков. Среди физиков теорию С. Аррениуса поддержали такие крупные ученые, как М. Планк, Л. Больцман, Я. Ван дер Ваальс.

Уже в начале 90-х годов XIX в. теория электролитической диссоциации нашла успешное применение в различных областях науки. В книге В. Оствальда «Научные основы аналитической химии» (1894) этот курс был изложен, исходя из теории элетролитической диссоциации. На ее основе была создана также новая теория кислот и оснований, согласно которой кислоты характеризуются присутствием в их растворах ионов H^+, а основания — OH^-. От концентрации этих ионов зависит сила кислоты и основания. Благодаря теории электролитической диссоциации получили дальнейшее развитие представления о гидролизе, диссоциации воды, действии индикаторов, а также вопросы биохимии (например, механизм действия ядов). Однако противники теории электролитической диссоциации, к которым относились крупные химики (Д. И. Менделеев, Д. П. Коновалов, Н. Н. Бекетов, Ф. М. Флавицкий — в России, Г. Армстронг, С. Пикеринг и другие в Англии, М. Траубе и Е. Видеман — в Германии, а также большинство шведских химиков), довольно серьезно возражали против некоторых положений теории С. Аррениуса. По мере изучения природы водных и особенно неводных растворов становилось все яснее, что с помощью теории электролитической диссоциации нельзя раскрыть причины растворения и диссоциации электролитов, а также описать действительные условия существования ионов электролитов в растворе. Изучение химического взаимодействия между растворенным веществом и растворителем явилось основой гидратной теории растворов, широко распространенной во всем мире. Крупнейший русский физико-химик В. А. Кистяковский писал в 1902 г.: «Теорию электролитической диссоциации очень часто противопоставляют так называемой химической теории растворов, или гидратной...Такое противопоставление, по нашему мнению, неправильно: в будущей, более полной, теории растворов обе теории сольются; «гидратная» теория, указывая, что на растворы нельзя смотреть как на механические смеси... может быть расширена и на область ионов, которые подобно неразложенным молекулам, могут образовать гидраты»[1].

Изучение неводных растворов вновь усилило интерес к концентрированным растворам, к которым выводы теории растворов Я. Вант-Гоффа и теории электролитической диссоциации не были строго применимы. Исследование концентрированных растворов позволило «перебросить мост» между химической («гидратной») теорией растворов и теорией электролитической диссоциации. Химическая теория, рассматривавшая взаимодействие между компонентами раствора, получила широкое признание. Основатель гидрат-

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 99—100.

ной теории Д. И. Менделеев считал, что это взаимодействие носит характер обмена между соединением и частицами растворителя. Неводные растворы оказались очень удобным объектом для изучения влияния природы отдельных компонентов системы: «растворитель-электролит» на образование среды, проводящей электрический ток. Проведенное также в начале XX в. исследование неводных и концентрированных водных растворов сильных электролитов выявило ряд фактов, которые не могла объяснить теория электролитической диссоциации. Это происходило потому, что в теории С. Аррениуса не обращалось внимания на исследование действия электрических сил между зарядами ионов, так как сторонники теории электролитической диссоциации изучали в основном сильно разбавленные растворы, в которых междуионным взаимодействием можно пренебречь. В первой четверти XX в. бурно развивалась теория сильных электролитов, которая дополнила теорию электролитической диссоциации и позволила применять измененные положения теории С. Аррениуса для многих растворов. В настоящее время теория растворов успешно развивается, включив в себя наиболее важные положения как теории электролитической диссоциации, так и гидратной теории. Уже в 1913 г. С. Аррениус писал: «Спор о большой пользе современных теорий растворов решен в пользу этих теорий. Никакая теория не может считаться абсолютно верной. Она может лишь приобретать большую или меньшую вероятность и ее главная задача в том, чтобы действовать оплодотворяющим образом на развитие науки»[1]. Эти слова написал уже не начинающий доктор философии, которому приходилось бороться за признание своих взглядов, а ученый с мировым именем, гордость Швеции. Первым научным отличием С. Аррениуса было избрание его в 1895 г. почетным членом немецкого электрохимического общества. Уже через год С. Аррениус становится ректором Высшей школы в Стокгольме. Научный авторитет С. Аррениуса был так велик, что много начинающих физико-химиков приезжали из других стран для работы в его лаборатории. В 1901 г. С. Аррениус был избран в Академию наук Швеции. С этого времени награды и почести начинают сыпаться на С. Аррениуса как из рога изобилия. Он избирается почетным членом ряда шведских и иностранных академий и научных обществ, почетным доктором ряда университетов, в том числе таких известных, как Кембриджский и Оксфордский (Англия). В 1902 г. С. Аррениус был удостоен двух самых значительных наград в научном мире. Академия наук в Лондоне наградила его медалью Дэви, а шведская Академия наук присудила С. Аррениусу Нобелевскую премию «За чрезвычайные заслуги в развитии химии и создание теории электролитической диссоциации»[2]. Но уже в это время С. Аррениус, по существу, не занимался

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 84.

[2] Там же, стр. 36.

теорией электролитической диссоциации. С конца XIX — начала XX в. он главным образом интересовался вопросами космической физики, астрономии, метеорологии, геофизики, биологии. К теории электролитической диссоциации С. Аррениус возвращался в основном на лекциях, которые его приглашали читать известнейшие научные общества и университеты США, Англии, Франции. В этих лекциях он показывал необходимость изучения истории возникновения и развития основных представлений и теорий в химии. «Многие, по-видимому, полагают, что новейшие научные данные тем ценнее, чем менее они зависят от прежних теорий в области химии. По моему мнению, это неправильно. Тот факт, что новые теоретические данные выросли на почве прежних общепризнанных идей и является залогом их достоверности»,— отметил С. Аррениус во время чтения лекций в Калифорнийском университете (1904). В 1905 г. С. Аррениус был назначен директором нового Нобелевского физико-химического института в Стокгольме. Английский физикохимик Джеймс Уоркер писал о С. Аррениусе: «С момента его работы в Нобелевском институте жизнь его протекала очень спокойно. Из научного пария он превратился в Швеции в научного оратора, известного и уважаемого всеми классами народа... В Аррениусе не было ничего академического... Сам он был крепко сложенным, светловолосым, голубоглазым и румяным, настоящим сыном шведской сельской местности. По характеру он был открытым, великодушным и экспансивным человеком. В нем было много здоровой энергии, первобытной силы. У него были сильные симпатии и антипатии и под его врожденным добродушием и юмором таилась спящая драчливость, легко просыпавшаяся, когда затрагивались истина и свобода... Сванте Аррениус был так прост, так искренен, так человечен лично, что те, кто был к нему близок, всегда забывали великого мастера науки в веселом товарище и добром приветливом друге»[1]. Ученый-гуманист, С. Аррениус в годы первой мировой войны опубликовал книгу «Химия и современная жизнь», в которой писал: «Большинство свободных исследователей имеет мало желания подчинить свои работы... «империалистической системе», совершенно противоречащей духу времени»[2].

В последние годы жизни у С. Аррениуса не хватало времени днем для занятий литературной работой, так как все время было распределено у него на выполнение обязанностей председателя многих научных обществ и директора Нобелевского института. Литературной работой С. Аррениус был вынужден заниматься по ночам, что сильно отразилось на его здоровье. В конце 1925 г. у С. Аррениуса произошло кровоизлияние в мозг, а 2 октября 1927 г. после кратковременной болезни он скончался и был похоронен на родине в Упсале.

---

[1] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 126—127.

[2] Там же, стр. 124.

Когда знакомишься с научным наследием выдающегося шведского ученого, то нетрудно заметить, что главным итогом его деятельности была теория электролитической диссоциации. Эта теория явилась основой для многочисленных исследований свойств растворов, ионных реакций в неорганической и аналитической химии. Она способствовала прогрессу в биологии, в коллоидной химии и в других областях науки.

За время, прошедшее со времени ее создания, были изучены многие новые проблемы теории растворов. Представления С. Аррениуса были дополнены теорией ионной гидратации и сольватации, была создана электростатическая теория растворов электролитов. Но и в настоящее время основные положения теории электролитической диссоциации, выдвинутые С. Аррениусом, остаются классическими. Жизнь и деятельность выдающегося шведского ученого—пример для многих молодых людей, желающих посвятить себя науке.

Г. П. Хомченко

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

СТЕПЕНЬ ОКИСЛЕНИЯ

Степень окисления относится к числу основных понятий в химии. Оно введено для характеристики состояния атома в молекуле.

Степень окисления — это условный заряд атома в молекуле, вычисленный, исходя из предположения, что молекула состоит только из ионов. Степень окисления иначе называют окислительным числом или электрохимической валентностью и обычно обозначают цифрами с соответствующими знаками.

В любом соединении каждому атому может быть приписана степень окисления. Так, для фтора во всех его соединениях степень окисления равна —1, для кислорода —2 (только в OF_2 степень окисления кислорода +2, а в пероксидах она равна —1). Для водорода наиболее характерна степень окисления +1, но встречается и значение —1 (в гидридах металлов). Степень окисления молекул простых веществ, а также атомов элементов равна нулю, а одноатомных ионов — их заряду. Во всех соединениях щелочные металлы имеют степень окисления +1, а щелочноземельные +2.

Пользуясь приведенными выше сведениями, можно определять степень окисления атомов в соединениях. Так, степень окисления марганца в перманганате калия $KMnO_4$ +7, а серы в сероводороде H_2S — 2 и т. д.

Степень окисления может выражаться не только целым, но и дробным числом. Например, для кислорода в H_2O она равна — 2, а в H_2O_2 — 1, в KO_2 — $^1/_2$, в KO_3 — $^1/_3$.

Во многих случаях степень окисления атома элемента не совпадает с числом образуемых им связей, т. е. не равна валентности данного элемента. Например, в органических соединениях валентность углерода равна четырем (четыре связи), однако степень окисления углерода, как легко подсчитать, в метане CH_4 равна —4, этаноле C_2H_5OH равна — 2, в формальдегиде CH_2O равна 0, в муравьиной кислоте HCOOH она равна +2.

Следует подчеркнуть, что степень окисления — формальное понятие и не характеризует реальное состояние атома в соединении, так как ковалентные соединения рассматриваются как состоящие из ионов, хотя в этих соединениях ионов нет. Все это условно. И тем не менее этим понятием удобно пользоваться при классификации различных веществ, описании их свойств и при рассмотрении окислительно-восстановительных реакций. Покажем это на нескольких примерах.

Определив степень окисления фосфора в кислотах HPO_3(+5), $H_4P_2O_7$(+5), H_3PO_4 (+5) и H_3PO_3 (+3), можно сделать вывод, что первые три сходны между собой, так как имеют одинаковую степень окисления фосфора (+5) и их свойства будут отличаться от свойств фосфористой кислоты H_3PO_3, в которой степень окисления фосфора равна +3.

Второй пример — окисление SO_2 в SO_3 и H_2SO_3 в H_2SO_4 или, точнее, HSO_3^- в HSO_4^-. В обоих случаях происходит изменение степени окисления серы от +4 до +6, т. е. имеет место один и тот же процесс окисления S^{+4} в S^{+6}.

Зная степень окисления элемента в различных соединениях, можно охарактеризовать химические свойства вещества. Обратимся к соединениям кислорода с различными его степенями окисления:

$$H_2\overset{-2}{O},\quad H_2\overset{-1}{O}_2,\quad \overset{0}{O}_2,\quad \overset{+1}{O}_2F_2,\quad \overset{+2}{O}F_2$$

Известно, что в природе для кислорода наиболее устойчивыми формами существования являются вещества, в которых степень окисления его равна —2 или 0 (например, H_2O и O_2). Ясно, что соединения O_2F_2 и OF_2 будут сильными окислителями из-за стремления кислорода перейти в наиболее устойчивые для него состояния. В свою очередь кислород в пероксиде водорода будет или повышать степень окисления (до 0) или понижать ее (до —2). В первом случае H_2O_2 будет восстановителем, во втором — окислителем. Из приведенного ряда соединений кислорода легко сделать вывод, что свободный кислород может быть только окислителем.

Окисление какого-либо атома в молекуле характеризуется повышением его степени окисления, а восстановление — понижением, что иллюстрируется схемой на стр. 14—15.

	Окис- ← Увеличение сте				
Степени окисления	+8	+7	+6	+5	+4
	Восста- — Уменьшение сте-				
Формулы веществ	$\overset{+8}{Ru}O_4$	$K\overset{+7}{Mn}O_4$	$H_2\overset{+6}{S}O_4$	$H\overset{+5}{N}O_3$	$\overset{+4}{Mn}O_2$

Из примеров можно сделать вывод, что высшая положительная степень окисления элемента в его соединениях равна номеру группы периодической системы, в которой находится этот элемент. Для некоторых элементов сумма низшей отрицательной и высшей положительной степеней окисления равна восьми. Изменение степени окисления элементов по группам периодической системы отражает периодичность изменения химических свойств элементов с ростом порядкового номера. Поэтому степень окисления элемента можно считать его важной количественной характеристикой в соединениях.

Но особенно широкое применение находит это понятие при изучении окислительно-восстановительных реакций. В этих реакциях в результате полного перехода или частичного оттягивания электронов от одних атомов к другим изменяется их степень окисления.

ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫЕ РЕАКЦИИ

Окислительно-восстановительными называются реакции, протекающие с изменением степени окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ. Так, например, реакции

$$2\overset{+2}{Hg}\overset{-2}{O} = 2\overset{0}{Hg} + \overset{0}{O}_2$$

$$2\overset{+1}{K}\overset{-1}{I} + \overset{0}{Cl}_2 = 2\overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl} + \overset{0}{I}_2$$

$$\overset{+2}{Sn}\overset{-1}{Cl}_2 + 2\overset{+3}{Fe}\overset{-1}{Cl}_3 = \overset{+4}{Sn}\overset{-1}{Cl}_4 + 2\overset{+2}{Fe}\overset{-1}{Cl}_2$$

являются окислительно-восстановительными. Как обозначено в уравнениях, в первой реакции у ртути и кислорода, во второй у иода и хлора, в третьей у олова и железа изменяется степень окисления.

С современной точки зрения изменение степени окисления связано с переходом электронов. Поэтому наряду с приведенным можно дать и такое определение окислительно-восстановительных реакций: *окислительно-восстановительные реакции — это такие*

ление

пени окисления

+3	+2	+1	0	−1	−2	−3	−4

новление

пени окисления

$H\overset{+3}{N}O_2$	$\overset{+2}{Mn}SO_4$	$\overset{+1}{Na}Cl$	$\overset{0}{S_8}$	$Na_2\overset{-1}{S_2}$	$H_2\overset{-2}{S}$	$\overset{-3}{N}H_3$	$\overset{-4}{C}H_4$

реакции, при которых происходит переход электронов от одних атомов, молекул или ионов к другим.

Имеется и другой тип реакций, которые протекают без изменения степеней окисления атомов, входящих в состав реагирующих веществ, например:

$$\overset{+1}{Ag}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3} + \overset{+1}{Na}\overset{-1}{Cl} = \overset{+1}{Ag}\overset{-1}{Cl}\downarrow + \overset{+1}{Na}\overset{+5}{N}\overset{-2}{O_3}$$

$$\overset{+1}{H}\overset{-1}{Cl} + \overset{+1}{K}\overset{-2}{O}\overset{+1}{H} = \overset{+1}{K}\overset{-1}{Cl} + \overset{+1}{H_2}\overset{-2}{O}$$

$$\overset{+2}{Ca}\overset{+4}{C}\overset{-2}{O_3} = \overset{+2}{Ca}\overset{-2}{O} + \overset{+4}{C}\overset{-2}{O_2}$$

Нетрудно заметить, что степень окисления каждого элемента до и после реакции осталась без изменения. Такие реакции не являются окислительно-восстановительными.

Теперь рассмотрим основные положения, относящиеся к теории окислительно-восстановительных реакций.

Окислением называется процесс отдачи атомом, молекулой или ионом электронов, например:

$$Al - 3\bar{e} = Al^{+3}$$

$$H_2 - 2\bar{e} = 2H^+$$

$$Fe^{+2} - \bar{e} = Fe^{+3}$$

$$2Cl^- - 2\bar{e} = Cl_2$$

При окислении степень окисления повышается.

Восстановлением называется процесс присоединения электронов атомом, молекулой или ионом, например:

$$S + 2\bar{e} = S^{-2}$$

$$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-$$

$$Fe^{+3} + \bar{e} = Fe^{+2}$$

При восстановлении степень окисления понижается.

Атомы, молекулы или ионы, отдающие электроны, называются восстановителями. Во время реакции они окисляются. Атомы, молекулы или ионы, присоединяющие электроны, называются окислителями. Во время реакции они восстанавливаются. Так как атомы, молекулы и ионы представляют определенные вещества, то и эти вещества соответственно называют окислителями или восстановителями.

Окисление всегда сопровождается восстановлением и, наоборот, восстановление всегда связано с окислением, что можно выразить уравнениями:

$$\text{восстановитель} - \bar{e} \rightleftarrows \text{окислитель}$$

$$\text{окислитель} + \bar{e} \rightleftarrows \text{восстановитель}$$

Поэтому окислительно-восстановительные реакции представляют собой единство двух противоположных процессов — окисления и восстановления. В этих реакциях число электронов, отдаваемых восстановителем, равно числу электронов, присоединяемых окислителем. При этом независимо от того, переходят ли электроны от одного атома к другому полностью или же лишь частично оттягиваются к одному из атомов, условно говорят только об отдаче и присоединении электронов.

Приведенные положения можно проиллюстрировать на опыте, схема которого показана на рисунке 1.

В стакан *1* налит раствор иодида калия KI, а в стакан *2* — раствор хлорида железа (III) — $FeCl_3$. Растворы соединены между собой так называемым «электролитическим ключом» *3* — U-образной трубкой, заполненной раствором хлорида калия KCl, обеспечивающим ионную проводимость. В растворы опущены платиновые электроды *4*. Если теперь замкнуть цепь, включив в нее чувствительный вольтметр *5*, то по отклонению стрелки можно установить не только прохождение электрического тока, но и его направление. Электроны перемещаются от восстановителя (ионов I^-) к окислителю (ионы Fe^{3+}) или, иными словами, из сосуда с раствором иодида калия в сосуд с раствором хлорида железа (III). При этом ионы I^- окисляются до молекул иода I_2, а ионы Fe^{3+} восстанавливаются до ионов железа (II) Fe^{2+}. Через некоторое время продукты

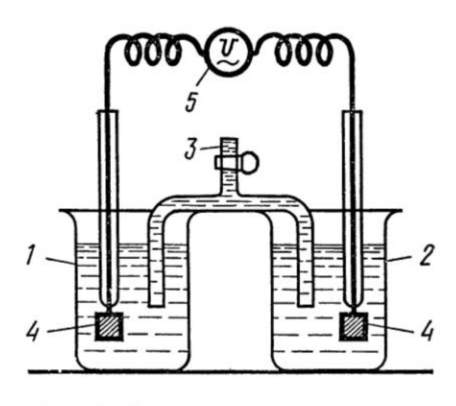


Рис. 1. Схема гальванического элемента:

1 — стакан с раствором иодида калия; 2 — стакан с раствором хлорида железа (III); 3 — электролитический ключ; 4 — платиновые электроды; 5 — вольтметр.

реакций можно обнаружить анализом: иод — раствором крахмала, а ионы Fe^{2+} — раствором гексациано-(III)феррата калия (красной кровяной соли) $K_3[Fe(CN)_6]$. Как видно, приведенная на рисунке схема представляет собой гальванический элемент, построенный на основе окислительно-восстановительной реакции. Он состоит из двух полуэлементов: в первом протекает процесс окисления восстановителя:

$$2I^- - 2\bar{e} = I_2,$$

во втором — процесс восстановления окислителя:

$$Fe^{3+} + \bar{e} = Fe^{2+}$$

Поскольку эти процессы протекают одновременно, то предварительно умножив последнее уравнение на коэффициент 2 (для уравнения числа отданных и присоединенных электронов) и суммируя почленно приведенные уравнения, получим ионное уравнение реакции:

$$2I^- + 2Fe^{3+} = I_2 + 2Fe^{2+}$$

Молекулярное уравнение этой реакции имеет вид:

$$2KI + 2FeCl_3 = I_2 + 2FeCl_2 + 2KCl$$

Кстати сказать, каждая окислительно-восстановительная реакция может быть использована для получения электрического тока, если она будет протекать в гальваническом элементе.

Большую роль в развитии электронных представлений об окислительно-восстановительных реакциях сыграли работы Л.В. Писаржевского и Я. И. Михайленко.

ВАЖНЕЙШИЕ ВОССТАНОВИТЕЛИ И ОКИСЛИТЕЛИ

В соответствии с занимаемым местом в периодической системе атомы большинства металлов содержат на внешнем энергетическом уровне 1—2 электрона (71 из 83 металлов). Поэтому в химических реакциях они будут отдавать валентные электроны, т. е. окисляться. Металлы обладают только восстановительными свойствами (атомы металлов присоединять электроны не могут).

В периодах с повышением порядкового номера элемента восстановительные свойства атомов понижаются, а окислительные возрастают и становятся максимальными у галогенов. Так, например, в III периоде Na — самый активный восстановитель, а хлор — самый активный окислитель.

У элементов главных подгрупп с повышением порядкового номера усиливаются восстановительные свойства и ослабевают окисли-

тельные. Лучшие восстановители — щелочные металлы, а наиболее активные из них франций Fr и цезий Cs. Лучшие окислители — галогены. Элементы главных подгрупп IV—VII групп (неметаллы) могут как отдавать, так и принимать электроны и проявлять восстановительные и окислительные свойства. Исключение — фтор. Он проявляет только окислительные свойства и является самым сильным окислителем.

Окислительные и восстановительные свойства сложных веществ зависят от степени окисления атома данного элемента, например в соединениях $K\overset{+7}{Mn}O_4$, $\overset{+4}{Mn}O_2$, $\overset{+2}{Mn}SO_4$. В первом соединении марганец имеет максимальную степень окисления. Он может только принимать электроны, а значит, перманганат калия $KMnO_4$ может быть только окислителем. В третьем соединении у марганца низшая степень окисления. Это соединение может быть только восстановителем. Во втором соединении марганец с промежуточной степенью окисления, а потому соединение может быть и восстановителем и окислителем, все зависит от условий протекания реакции и веществ, с которыми будет взаимодействовать оксид марганца (IV) MnO_2.

Сложные ионы, содержащие атомы с высокой степенью окисления, также являются окислителями. Например, $\overset{+5}{N}O_3$, $\overset{+7}{Mn}O_4^-$, $\overset{+6}{Cr_2}\overset{-2}{O_7}$, $\overset{+5}{Cl}O_3^-$, $\overset{+7}{Cl}O_4^-$ и др. Только в них окислительные свойства обусловливает не атом с высокой степенью окисления, а весь анион (в них химическая связь носит ковалентный характер), например не $\overset{+7}{Mn}$, а весь анион MnO_4^-.

Элементарные анионы проявляют только восстановительные свойства, например F^-, Cl^-, Br^-, I^-, S^{2-}.

Важнейшие восстановители: атомы металлов, H_2, C, CO, H_2S, SO_2, H_2SO_3, HI, HBr, HCl, $SnCl_2$, $FeSO_4$, $MnSO_4$, $CrCl_3$, HNO_2, H_3PO_3, альдегиды, спирты, муравьиная и щавелевая кислоты, глюкоза, электрический ток на катоде.

Важнейшие окислители: галогены, $KMnO_4$, K_2MnO_4, $K_2Cr_2O_7$, O_2, O_3, H_2O_2, HNO_3, H_2SO_4(конц), $(NH_4)_2S_2O_8$, Ag_2O, PbO_2, ионы Ag^+, Au^{3+}, гипохлориты, хлораты, царская водка, электрический ток на аноде.

СОСТАВЛЕНИЕ УРАВНЕНИЙ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Применяют два метода составления уравнений окислительно-восстановительных реакций — метод электронного баланса и метод полуреакций.

Метод электронного баланса основан на сравнении степеней окисления атомов в исходных и конечных веществах. В основе его

лежит правило, что число электронов, отданных восстановителем, должно равняться числу электронов, присоединенных окислителем. Сущность этого метода можно проследить на примере составления уравнения реакции взаимодействия сероводорода с подкисленным раствором перманганата калия.

Сначала пишем схему реакции — формулы исходных и полученных веществ:

$$H_2S + KMnO_4 + H_2SO_4 \rightarrow S + MnSO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Затем определяем изменение степеней окисления атомов до и после реакции:

$$H_2S^{-2} + K\overset{+7}{Mn}O_4 + H_2SO_4 \rightarrow S^0 + \overset{+2}{Mn}SO_4 + K_2SO_4 + H_2O$$

Отсюда видно, что изменяются степени окисления у серы и марганца (H_2S — восстановитель, $KMnO_4$ — окислитель).

Далее составляем электронные уравнения, т. е. изображаем процессы отдачи и присоединения электронов:

$$\begin{array}{l|l} S^{-2} - 2\bar{e} = S & 5 \\ \overset{+7}{Mn} + 5\bar{e} = \overset{+2}{Mn} & 2 \end{array}$$

И, наконец, находим коэффициенты при окислителе и восстановителе, а затем при других реагирующих веществах. Из электронных уравнений видно, что надо взять 5 молекул H_2S и 2 молекулы $KMnO_4$, тогда получим 5 атомов S и 2 молекулы $MnSO_4$. Кроме того, из сопоставления атомов в левой и правой частях уравнения найдем, что образуется также 1 молекула K_2SO_4 и 8 молекул воды.

Окончательное уравнение реакции будет иметь вид:

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Или в ионной форме:

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5S + 2Mn^{2+} + 8H_2O$$

Правильность написания уравнения проверяется путем подсчета атомов каждого элемента в левой и правой частях уравнения.

Известно, что правильно написанное уравнение реакции является выражением закона сохранения массы веществ. Поэтому число одних и тех же атомов в исходных веществах и продуктах реакции должно быть одинаковым. Должны сохраняться и заряды. Сумма зарядов исходных веществ всегда должна быть равна сумме зарядов продуктов реакции.

Метод полуреакций, или *ионно-электронный метод*, как показывает само название, основан на составлении ионных уравнений для процесса окисления и процесса восстановления с последующим суммированием их в общее уравнение. В качестве примера соста-

вим уравнение той же реакции, которую применяли при объяснении метода электронного баланса. При пропускании сероводорода H_2S через подкисленный раствор перманганата калия $KMnO_4$ малиновая окраска исчезает и раствор мутнеет. Опыт показывает, что помутнение раствора происходит в результате образования элементарной серы, т. е. в результате протекания процесса:

$$H_2S \rightarrow S + 2H^+$$

В этой схеме числа атомов уравнены. Для уравнения зарядов надо от левой части схемы отнять два электрона, после чего можно стрелку заменить на знак равенства:

$$H_2S - 2\bar{e} = S + 2H^+$$

Это первая полуреакция — процесс окисления восстановителя H_2S.

Обесцвечивание раствора связано с переходом иона MnO_4^- в ион Mn^{+2}, что можно выразить схемой:

$$MnO_4^- \rightarrow Mn^{+2}$$

Опыт показывает, что в кислом растворе кислород, входящий в состав ионов MnO_4^-, вместе с ионами водорода в конечном итоге образует воду. Поэтому процесс перехода записываем так:

$$MnO_4^- + 8H^+ \rightarrow Mn^{+2} + 4H_2O$$

Чтобы стрелку заменить на знак равенства, надо уравнять и заряды. Поскольку исходные вещества имеют семь положительных зарядов (+7), а конечные — два положительных (+2), то для выполнения условия сохранения зарядов надо к левой части схемы прибавить пять электронов:

$$MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{+2} + 4H_2O$$

Это вторая полуреакция — процесс восстановления окислителя.

Известно, что в окислительно-восстановительных реакциях всегда процесс окисления сопровождается процессом восстановления. В примере они изображены двумя полуреакциями в ионной форме, уравненными как по количеству атомов, так и по величине зарядов.

Для составления общего (суммарного) уравнения реакции надо обе полуреакции уравнять так, чтобы число отданных и полученных электронов было одинаковым, а затем почленно сложить:

$$\begin{array}{rl} H_2S - 2\bar{e} = S + 2H^+ & \Big| 5 \\ MnO_4^- + 8H^+ + 5\bar{e} = Mn^{+2} + 4H_2O & \Big| 2 \\ \hline 5H_2S + 2MnO_4^- + 16H^+ = 5S + 10H^+ + 2Mn^{+2} + 8H_2O & \end{array}$$

И, сократив обе части уравнения на $10H^+$, окончательно получим:

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5S + 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

Правильность составленного уравнения проверяется по равенству числа атомов (можно одного элемента, а не каждого) и числа зарядов в левой и правой частях уравнения. Число атомов кислорода, в левой части 8, в правой 8; число зарядов в левой части +4, в правой +4. Уравнение составлено правильно.

Методом полуреакций составляется ионное уравнение реакции. От ионного уравнения к молекулярному переходят следующим образом: в левой части ионного уравнения к каждому аниону приписывается соответствующий катион, а к каждому катиону — анион. Затем такие же ионы в таком же количестве пишут и в правой части уравнения, после чего ионы объединяют в молекулы:

$$5H_2S + 2MnO_4^- + 6H^+ = 5S + 2Mn^{+2} + 8H_2O$$

$$2K^+ + 3SO_4^{2-} = 2K^+ + 3SO_4^{2-}$$

$$5H_2S + 2KMnO_4 + 3H_2SO_4 = 5S + 2MnSO_4 + K_2SO_4 + 8H_2O$$

Таким образом, составление уравнений окислительно-восстановительных реакций с помощью метода полуреакций приводит к тому же результату, что и метод электронного баланса.

В заключение сопоставим оба метода. Важным достоинством метода полуреакций по сравнению с методом электронного баланса является то, что в нем применяются не гипотетические ионы, а реально существующие. В самом деле, в растворе нет ионов S^{+4}, S^{+6}, Mn^{+7}, Cr^{+6}, а есть ионы SO_3^{2-}, SO_4^{2-}, MnO_4^-, $Cr_2O_7^{2-}$. При методе полуреакций не нужно знать степеней окисления атомов. Написание отдельных ионных уравнений полуреакций необходимо для понимания химических процессов в гальваническом элементе и при электролизе. При этом методе видна роль среды как активного участника всего процесса. Наконец, при использовании метода полуреакций не нужно знать все получающиеся вещества, они появляются в уравнении реакции при его выводе. Вот почему предпочтение надо отдать методу полуреакций и применять его при составлении уравнений всех окислительно-восстановительных реакций, которые протекают в водных растворах.

ЭКВИВАЛЕНТЫ ОКИСЛИТЕЛЯ И ВОССТАНОВИТЕЛЯ

Окислитель и восстановитель реагируют между собой в отношении их окислительно-восстановительных эквивалентов.

Эквивалентом окислителя называется такое количество окислителя, которое отвечает одному присоединенному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Чтобы определить экви-

валент окислителя, надо молекулярную массу его разделить на число электронов, присоединенных одной молекулой окислителя.

Эквивалентом восстановителя называется такое количество восстановителя, которое отвечает одному отданному электрону в данной окислительно-восстановительной реакции. Для определения эквивалента восстановителя надо молекулярную массу его разделить на число электронов, отданных одной молекулой восстановителя.

В уравнении реакции:

$$\begin{array}{rl} Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6\bar{e} = 2Cr^{+3} + 7H_2O & \vert\ 1 \\ Fe^{+2} - 1\bar{e} = Fe^{+3} & \vert\ 6 \\ \hline Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6Fe^{+2} = 2Cr^{+3} + 6Fe^{+3} + 7H_2O & \end{array}$$

или

$$K_2Cr_2O_7 + 6FeSO_4 + 7H_2SO_4 = Cr_2(SO_4)_3 + 3Fe_2(SO_4)_3 + K_2SO_4 + 7H_2O$$

эквивалент окислителя $Э_{K_2Cr_2O_7} = \frac{M}{6}$ и эквивалент восстановителя $Э_{FeSO_4} = \frac{M}{1}$. В общем виде

$$Э = \frac{M}{n},$$

где $Э$ — эквивалент окислителя или восстановителя, M — молекулярная масса окислителя или восстановителя и n — число электронов, полученных или отданных атомами или ионами каждой молекулы окислителя или восстановителя.

КЛАССИФИКАЦИЯ ОКИСЛИТЕЛЬНО-ВОССТАНОВИТЕЛЬНЫХ РЕАКЦИЙ

Обычно различают три типа окислительно-восстановительных реакций: 1) межмолекулярные, 2) диспропорционирования и 3) внутримолекулярные.

При межмолекулярных окислительно-восстановительных реакциях окислитель и восстановитель находятся в разных веществах. Уже рассмотренные в этой статье реакции относятся к этому типу.

В реакции взаимодействия хлора с водой изменяется степень окисления только хлора:

$$\overset{0}{Cl_2} + H_2O \rightleftarrows H\overset{-1}{Cl} + H\overset{+1}{Cl}O$$

При этом один из атомов хлора отдает электрон — окисляется, а другой присоединяет его — восстанавливается:

$$Cl - \bar{e} = Cl^{+1}$$

$$Cl + \bar{e} = Cl^{-1}$$

Очевидно, что в реакции участвуют 2 атома хлора, из которых один является восстановителем, а другой — окислителем. Здесь одновременно происходит уменьшение и увеличение степени окисления одного и того же элемента и образуются соединения, одно из которых содержит атом в более высокой степени окисления, а другое — в более низкой.

Рассмотренная реакция относится к реакциям самоокисления — самовосстановления, или диспропорционирования. В таких реакциях восстановитель и окислитель — атомы одного элемента, имеют одинаковую степень окисления и содержатся в одном веществе. А вот еще пример — термическое разложение хлората калия:

$$4K\overset{+5}{Cl}O_3 = K\overset{-1}{Cl} + 3K\overset{+7}{Cl}O_4$$

$$\begin{array}{l|c|c} \overset{+5}{Cl} - 2\bar{e} = \overset{+7}{Cl} & 3 & \multirow{2}{*}{4} \\ \overset{+5}{Cl} + 6\bar{e} = \overset{-1}{Cl} & 1 & \end{array}$$

Известны и такие окислительно-восстановительные реакции, в которых восстановитель и окислитель также содержатся в одном веществе, но изменяют степень окисления в нем атомы различных элементов с разной степенью окисления. Такие реакции называются реакциями внутримолекулярного окисления — восстановления. Пример: хорошо известная реакция разложения бертолетовой соли

$$2K\overset{+5}{Cl}O_3^{-2} = 2K\overset{-1}{Cl} + 3O_2^0$$

$$\begin{array}{r|c|c} \overset{+5}{Cl} + 6\bar{e} = \overset{-1}{Cl} & 1 & \multirow{2}{*}{2} \\ 3O^{-2} - 6\bar{e} = 3O & 1 & \end{array}$$

Сюда же можно отнести и разложение веществ, в которых разные степени окисления имеют атомы одного и того же элемента:

$$\overset{-3}{N}H_4\overset{+3}{N}O_2 = \overset{0}{N}_2 + 3H_2O; \quad \overset{-3}{N}H_4\overset{+5}{N}O_3 = \overset{+1}{N}_2O + 2H_2O$$

Окислительно-восстановительные реакции являются самыми распространенными и играют большую роль в природе и технике. С ними связаны дыхание и обмен веществ в живых организмах, гниение и брожение, фотосинтез в зеленых частях растений и нервная деятельность человека и животных. Их можно наблюдать при сгорании топлива, в процессах коррозии металлов и при электролизе. Они лежат в основе металлургических процессов и круговорота элементов в природе. С их помощью получают аммиак, щелочи, азотную, соляную и серную кислоты и многие другие ценные продукты. Благодаря окислительно-восстановительным реакциям происходит превращение химической энергии в электрическую, например, в гальванических и топливных элементах и аккумуляторах.

Г. П. Хомченко

РЯД НАПРЯЖЕНИЙ

В средней школе вы изучаете ряд напряжений только металлов (табл. 1). На самом же деле этот ряд обычно расширяют, включая в него неметаллы, сложные молекулы и ионы. В результате получается более полный ряд, называемый рядом (таблицей) стандартных электродных потенциалов. Как же составляется такой ряд? Почему, например, натрий Na стоит в нем после кальция Ca? Как пользоваться рядом напряжений? Как его правильно называть?

Ответ на первый вопрос можно дать на основе известных вам сведений. При погружении любого металла в раствор электролита на границе раздела металл — раствор возникает разность потенциалов, называемая электродным потенциалом. Причины возникновения этих потенциалов могут быть различными. Так, например, в случае погружения цинковой пластинки в раствор соли цинка полярные молекулы воды, притягиваясь своими отрицательными полюсами к положительным ионам металла, переводят их в раствор. При этом электроны остаются на поверхности металла, заряжая ее отрицательно. Гидратированные же ионы металла, перешедшие в раствор, притягиваются этой заряженной поверхностью пластинки и располагаются вблизи нее. В результате образуются два слоя с противоположными зарядами — так называемый двойной электрический слой. Этот слой можно уподобить плоскому конденсатору, у которого роль отрицательной обкладки играет металлическая поверхность, а положительной — ионы металла, находящиеся в растворе (рис. 2, *1*). Если же взять пластинку из малоактивного металла, например меди, и погрузить ее в раствор соли меди, то будет преобладать обратный процесс: ионы металла будут терять свою гидратную оболочку и переходить из раствора в кристаллическую решетку металла, заряжая пластинку положительно. А сам раствор за счет остающегося избытка анионов соли при этом заряжается отрицательно. В результате также возникает двойной электрический слой, а значит, и определенный

Усиление восстано-

←

$-ne$	Li	Cs	K	Ca	Na	Mg	Al	Zn	Fe
	−3,04	−3,01	−2,92	−2,87	−2,71	−2,37	−1,66	−0,76	−0,44
→	Li^+	Cs^+	K^+	Ca^{+2}	Na^+	Mg^{+2}	Al^{+3}	Zn^{+2}	Fe^{+2}

Усиление окисли-

электродный потенциал. Отсюда следует, что при погружении металлов в растворы их солей одни из них (менее активные) заряжаются положительно, а другие (более активные), наоборот, отрицательно. Иными словами, потенциал каждого электрода зависит от природы металла и концентрации его ионов в растворе.

Непосредственно измерить величину потенциала отдельного электрода не представляется возможным. Поэтому электродный потенциал измеряют путем сопоставления с потенциалом электрода, принятого для сравнения. В качестве последнего обычно применяют стандартный водородный электрод, величину потенциала которого условно принимают за нуль. Этот электрод состоит из платиновой пластинки, покрытой платиновой чернью (электролитически осажденной платиной), которая погружена в 2 н. раствор серной кислоты и омывается струей газообразного водорода под давлением в 1 *атм* (рис. 2, *2*). Если теперь пластинку любого металла, погруженную в раствор его соли, содержащий 1 *г-ион* металла в 1000 *г* воды, соединить с водородным электродом, как показано на рисунке, то получится гальванический элемент, электродвижущую силу (э. д. с.) которого легко измерить. Эта э. д. с. и называется стандартным электродным потенциалом данного металла E^0. Располагая металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов и получают ряд напряжений металлов. В него же включают и водород с $E^0 = 0$. Исторически ряду напряжений предшествовал «вытеснительный ряд» Н. Н. Бекетова.

Ряд напряжений используется при рассмотрении последовательности восстановления ионов при электролизе, а также при описании общих свойств металлов.

При этом величины стандартных электродных потенциалов дают количественную характеристику восстановительной способности металлов и окислительной способности их ионов. Чем меньше алгебраическая величина потенциала, тем выше восстановительная способность этого металла и тем ниже окислительная способность его ионов. Как следует из этого ряда, металлический литий — самый сильный восстановитель, а золото — самый слабый. И, наоборот, ион золота Au^{+3} — самый сильный окислитель, а ион ли-

Таблица 1

вительной способности

Ni	Sn	Pb	H_2	Cu	Ag	Hg	Au	←
—0,25	—0,14	—0,13	0,00	+0,34	+0,80	+0,85	+1,50	$+ne^-$
Ni^{+2}	Sn^{+2}	Pb^{+2}	$2H^+$	Cu^{+2}	Ag^+	Hg^{+2}	Au^{+3}	

→

тельной способности

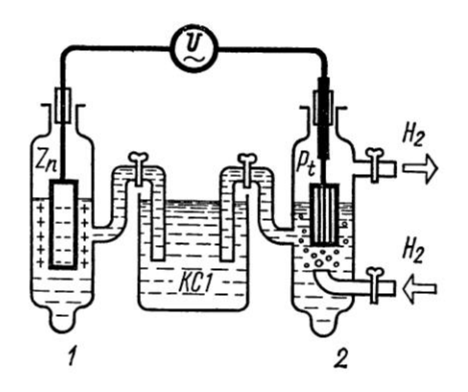


Рис. 2. Гальваническая цепь для измерения электродного потенциала:
1 — электродный потенциал цинка; 2 — водородный электрод.

тия Li^+ — самый слабый (в таблице возрастание этих свойств указано стрелками).

Каждый металл в ряду напряжений обладает способностью вытеснять все следующие за ним металлы из растворов их солей. Однако это не означает, что вытеснение будет обязательно происходить. Так, например, алюминий вытесняет медь из раствора хлорида меди (II) $CuCl_2$, но не вытесняет ее из раствора сульфата меди (II) $CuSO_4$. Это объясняется тем, что хлорид-ион Cl^- разрушает защитную поверхностную пленку на алюминии, а сульфат-ион SO_4^{-2} этого сделать не может.

Очень часто на основе ряда напряжений пишут уравнения реакций вытеснения металлов из водных растворов их солей более активными щелочными и щелочноземельными металлами и, естественно, ошибаются. В этом случае вытеснения металлов не происходит, так как щелочные и щелочноземельные металлы сами реагируют с водой. Кстати, электродные потенциалы этих металлов определяются косвенным путем.

Наконец, все металлы, имеющие отрицательные стандартные электродные потенциалы, вытесняют водород из разбавленных кислот (типа HCl или H_2SO_4, но не HNO_3) и при этом растворяются в них. А вот свинец в серной кислоте практически не растворяется. Происходит это потому, что на поверхности свинца образуется защитный слой из малорастворимой соли сульфата свинца $PbSO_4$ и реакция приостанавливается.

Из приведенных примеров можно сделать вывод, что рядом напряжений следует пользоваться с учетом особенностей рассматриваемых процессов. Самое же главное — это всегда надо иметь в виду, что ряд напряжений применим только к водным растворам и характеризует химическую активность металлов лишь в окислительно-восстановительных реакциях, протекающих в водной среде. Здесь гидратация ионов, зависящая от их размеров и величины заряда, обусловливает несоответствие изменения активности металлов по ряду напряжений изменениям их активности в подгруппах периодической системы. Например, активность лития ($E^0 =$ $= -3,04$ *в*) несколько больше активности цезия ($E^0 = -3,02$ *в*), хотя по месту, занимаемому в периодической системе, у первого она должна быть ниже. Объясняется это тем, что в растворах мы имеем дело с гидратированными ионами. Хотя у ионов Li^+ и Cs^+ заряд одинаковый, но объем иона Li^+ значительно меньше (он со-

держит всего один электронный слой), в силу чего молекулы воды притягиваются к нему отрицательными полюсами значительно сильнее, чем к ионам Cs^+. В итоге литий по сравнению с цезием получает больший отрицательный заряд и их потенциалы уже отличаются друг от друга. Активность этих металлов по отношению к гидратированным ионам наибольшая, почему их и ставят в начале ряда напряжений.

По этой же причине натрий Na стоит в ряду напряжений после кальция Ca: у него больше алгебраическая величина стандартного электродного потенциала. Но если рассматривать активность этих металлов в «сухих» условиях, то она у натрия выше, чем у кальция.

Теперь можно ответить и на последний вопрос — о названии ряда. «Ряд напряжений» — не совсем точное определение. Как следует из изложенного выше, правильнее и точнее его следовало бы называть «рядом стандартных электродных потенциалов». И уже совсем неправильно название «ряд активности», которое, к сожалению, иногда применяют.

Г. П. Хомченко

ВОДОРОДНЫЙ ПОКАЗАТЕЛЬ

Водородным показателем pH (читается пэ-аш) называется десятичный логарифм концентрации водородных ионов H^+, взятый с обратным знаком:

$$pH = -\lg[H^+] \qquad (1)$$

или

$$[H^+] = 10^{-pH}, \qquad (2)$$

где $[H^+]$ — концентрация ионов водорода в грамм-ионах на 1 *л*. В свою очередь, *гидроксильным показателем* pOH называется десятичный логарифм концентрации гидроксильных ионов OH^-, взятый с обратным знаком:

$$pOH = -\lg[OH^-] \qquad (3)$$

или

$$[OH^-] = 10^{-pOH}, \qquad (4)$$

где $[OH^-]$ — концентрация ионов гидроксила в грамм-ионах на 1 *л*.

Величины pH и pOH количественно характеризуют кислотность и щелочность раствора. Если говорят «раствор кислый или раствор щелочной», то этим дается лишь качественная оценка кислотности или щелочности. Зная же величину pH или pOH, можно дать количественную оценку кислотности или щелочности раствора. Так, раствор с pH, равным 2, содержит водородных ионов 10^{-2} *г-ион/л*, что соответствует кислотности 0,01 *M* раствора HCl или

другой сильной кислоты, а раствор с pH, равным 3, содержит их 10^{-3} *г-ион/л*, что соответствует кислотности 0,001 *M* раствора HCl. Очевидно, первый раствор более кислый, чем второй, в 10 раз.

Аналогично рассуждая, можно заключить, что если pOH одного раствора равен 2, а pOH второго раствора равен 3, то первый раствор более щелочной, чем второй, также в 10 раз.

Каким же образом пришли к этим понятиям?

Известно, что вода — слабый электролит. Весьма незначительная часть ее молекул диссоциирует на ионы H^+ и OH^-, которые находятся в равновесии с недиссоциированными молекулами:

$$H_2O \rightleftarrows H^+ + OH^- \quad (5)$$

Концентрацию ионов обычно выражают в грамм-ионах на 1 *л* раствора и обозначают при помощи квадратных скобок [ ]. Грамм-ион — это масса ионов данного вида, выраженная в граммах. Так, грамм-ион водорода составляет 1 *г*, а грамм-ион гидроксила — 17 *г*.

Как видно из уравнения диссоциации (5), в воде величины $[H^+]$ и $[OH^-]$ одинаковы. На основании измерения электропроводности воды установлено, что в 1 *л* ее при комнатной температуре (22° С) диссоциации подвергаются лишь 10^{-7} моль и при этом образуется 10^{-7} *г-ион/л* (или $1 \cdot 10^{-7}$ *г*) ионов H^+ и 10^{-7} *г-ион/л* (или $17 \cdot 10^{-7}$ *г*) ионов OH^-. Это очень малые величины. Перемножим их.

Произведение концентрации ионов водорода и ионов гидроксила в воде называется *ионным произведением* воды ($K_в$). При определенной температуре $K_в$ — величина постоянная. Численное значение его при 22 °С равно 10^{-14}:

$$[H^+] \cdot [OH^-] = 10^{-7} \cdot 10^{-7} = 10^{-14} \quad (6)$$

Следует заметить, что с увеличением температуры $K_в$ несколько увеличивается, а с понижением — уменьшается (например, $K_в$ при 0° С — $1,14 \cdot 10^{-15}$, при 18°С — $5,70 \cdot 10^{-15}$, при 25°С — — $1,01 \cdot 10^{-14}$, при 50°С — $5,47 \cdot 10^{-14}$, при 100° С — $5,90 \cdot 10^{-13}$). Тем не менее для приближенных расчетов, связанных с температурами, близкими к комнатной, его можно принимать равным 10^{-14}.

Постоянство произведения $[H^+] \cdot [OH^-]$ означает, что в любом водном растворе ни концентрация ионов водорода, ни концентрация ионов гидроксила не могут быть равны нулю. Иными словами, любой водный раствор кислоты, основания или соли содержит как H^+-ионы, так и OH^--ионы. Действительно, для чистой воды $[H^+] = [OH^-] = 10^{-7}$ *г-ион/л*. Если в нее добавить кислоту, то $[H^+]$ станет больше 10^{-7}, а $[OH^-]$ — меньше 10^{-7} *г-ион/л*. И наоборот, если к воде добавить щелочи, то $[H^+]$ становится меньше 10^{-7}, а $[OH^-]$ — больше 10^{-7} *г-ион/л*.

Из постоянства произведения $[H^+] \cdot [OH^-]$ следует, что при увеличении концентрации одного из ионов воды соответственно уменьшается концентрация другого иона. Это позволяет вычислять

концентрацию H^+-ионов, если известна концентрация OH^--ионов, и наоборот. Скажем, если в водном растворе $[H^+] = 10^{-3}$ *г-ион/л*, то $[OH^-]$ определится так:

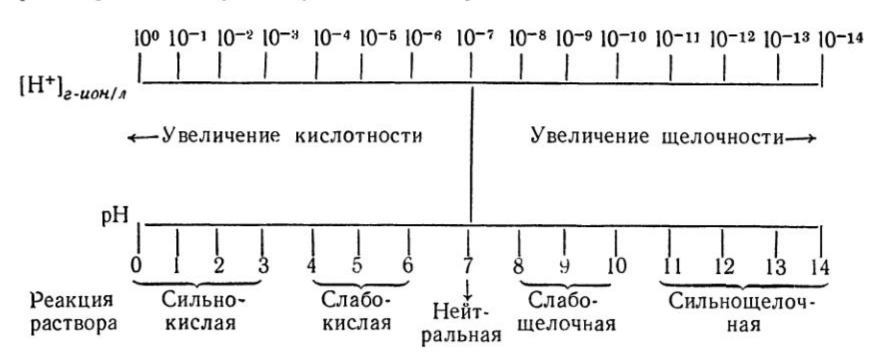
$$[OH^-] = \frac{10^{-14}}{[H^+]} = \frac{10^{-14}}{10^{-3}} = 10^{-11} \text{ г-ион/л}$$

Таким образом, кислотность и щелочность раствора можно выражать через концентрацию либо ионов H^+, либо ионов OH^-. На практике пользуются первым способом. Тогда для нейтрального раствора $[H^+] = 10^{-7}$, для кислого $[H^+] > 10^{-7}$ и для щелочного $[H^+] < 10^{-7}$.

Чтобы избежать неудобств, связанных с применением чисел с отрицательными показателями степени, концентрацию водородных ионов и принято выражать через водородный показатель, т. е. pH, определяемый по уравнению (1).

Понятие «водородный показатель» было введено датским химиком С. Сёренсеном в 1909 г.: буква «p» — начальная буква датского слова poténs — математическая степень, буква H — символ водорода.

С помощью pH реакция растворов характеризуется так: нейтральная pH = 7, кислая pH < 7, щелочная pH > 7. Более же наглядно зависимость между концентрацией ионов водорода, величиной pH и реакцией раствора можно выразить схемой:



Из схемы видно, что, чем меньше pH, тем больше концентрация ионов H^+, т. е. выше кислотность среды. И наоборот, чем больше pH, тем меньше концентрация ионов H^+, т. е. выше щелочность среды.

В качестве примера можно привести значение pH некоторых наиболее известных нам всем растворов и указать соответствующую им реакцию среды. Так, у желудочного сока pH = 1,7 (сильно кислая реакция), у торфяной воды pH = 4 (слабокислая), у дождевой воды pH = 6 (слабокислая), у водопроводной воды pH = = 7,5 (слабощелочная), у крови pH = 7,4 (слабощелочная), у слез pH = 7 (нейтральная).

Прологарифмировав уравнение (6), получим:

$$-\lg\{[H^+]\cdot[OH^-]\} = -\lg 10^{-14}$$

или

$$-\lg[H^+] + (-\lg[OH^-]) = 14$$

окончательно

$$pH + pOH = 14, \qquad (7)$$

т. е. для всех водных растворов сумма водородного и гидроксильного показателя равна 14 (при 22 °C). Отсюда, зная pH раствора, легко получить его pOH:

$$pOH = 14 - pH \qquad (8)$$

и, наоборот,

$$pH = 14 - pOH \qquad (9)$$

Например, если pH раствора равен 4, то pOH = 14 — 4 = 10. Тогда $[H^+] = 10^{-4}$ *г-ион/л*, а $[OH^-] = 10^{-10}$ *г-ион/л*.

Концентрация водородных ионов играет большую, часто определяющую, роль в самых различных явлениях и процессах — и в природе и в технике. Многие производственные процессы в химической, пищевой, текстильной и других отраслях промышленности протекают лишь при определенной реакции среды. Особенно важна роль pH в жизнедеятельности растений и животных. Наш организм нормально функционирует только тогда, когда и в крови, и в тканевой жидкости различных органов поддерживается определенное соотношение ионов H^+ и OH^- (допустимы незначительные колебания). Лишь при этом условии в организме протекают сложнейшие процессы белкового, углеводного, жирового обмена. Достаточно сказать, что сдвиг pH крови больше, чем на 0,4 оказывается гибельным для организма. А ведь с пищей в организм человека вводятся ионы H^+ и OH^- в самых различных соотношениях. Но в нашем организме имеются многочисленные регуляторные системы, которые поддерживают на определенном уровне pH крови и тканей даже при очень резких изменениях характера пищи. Это буферные растворы. С помощью специально приготовленных буферных растворов регулируются и pH химических процессов в лаборатории и на производстве.

Что же такое буферные растворы?

Буферные растворы — это растворы с определенной концентрацией водородных ионов, которая незначительно изменяется при разбавлении, концентрировании, а также при добавлении небольших количеств кислот и щелочей, не превышающих некоторого предела. Обычно буферными являются растворы, содержащие слабую кислоту и ее соль, образованную сильным основанием, или слабое основание и его соль, образованную сильной кислотой. Например, ацетатный буферный раствор — это смесь уксусной кис-

лоты CH_3COOH и ацетата натрия CH_3COONa, аммиачный буферный раствор — смесь гидроксида аммония NH_4OH и хлорида аммония NH_4Cl и т. д.

Удерживать постоянным значение pH — это особое свойство буферных растворов. Объясняется оно с помощью теории электролитической диссоциации сильных и слабых электролитов. Прибавим, например, к ацетатному буферному раствору немного соляной кислоты, другими словами, введем ионы водорода H^+. В этом случае противодействовать изменению кислотности будет соль ацетат натрия CH_3COONa, которая, как сильный электролит, находится в растворе в виде анионов CH_3COO^- и катионов Na^+. Анионы соли CH_3COO^- взаимодействуют с ионами H^+, образуя молекулы слабой кислоты:

$$CH_3COO^- + H^+ \rightleftarrows CH_3COOH$$

В результате ионы H^+ связываются. Это равносильно замене прибавленной сильной кислоты HCl на слабую CH_3COOH, отчего pH раствора изменяется весьма незначительно. К тому же диссоциация CH_3COOH подавляется одноименными ацетат-ионами CH_3COO^-.

Если теперь к тому же буферному раствору прибавить не очень много сильной щелочи гидроксида натрия $NaOH$, то ионы OH^- будут соединяться с молекулами слабой кислоты, образуя малодиссоциированное вещество — воду:

$$CH_3COOH + OH^- = H_2O + CH_3COO^-$$

И в этом случае ионы OH^- окажутся связанными, в результате чего уменьшится некоторое количество слабой кислоты, что существенно не скажется на изменении pH раствора.

Аналогично будут протекать процессы при добавлении небольших количеств кислоты или щелочи к аммиачному буферному раствору. При добавлении кислоты ионы водорода взаимодействуют с молекулами слабого основания:

$$NH_4OH + H^+ \rightleftarrows NH_4^+ + H_2O$$

При добавлении же щелочи ионы OH^- взаимодействуют с ионами NH_4^+, которые образуются при диссоциации хлорида аммония NH_4Cl:

$$NH_4^+ + OH^- \rightleftarrows NH_4OH$$

Таким образом, способность буферного раствора поддерживать практически постоянной величину pH основана на том, что один компонент раствора связывает ионы водорода, а другой — ионы гидроксила.

Разбавление буферного раствора водой или концентрирование его путем выпаривания также почти не изменит величины pH, так как не изменится соотношение концентрации компонентов, от которого зависит концентрация H^+-ионов и OH^--ионов. Если,

например, при разбавлении того же ацетатного буферного раствора водой концентрация H^+-ионов уменьшается, то это уменьшение компенсируется увеличением степени диссоциации уксусной кислоты. А вот количественный пример. Изменение концентраций компонентов ацетатного буферного раствора следующим образом изменит pH:

Молярность	0,1	0,01	0,001
pH	4,63	4,67	4,73

Из этого примера видно, что разбавление увеличилось в 100 раз, а pH изменилось всего лишь на 0,1!

К буферным относятся также растворы, содержащие смеси кислых солей различной основности. Например, фосфатный буферный раствор содержит смесь дигидрофосфата натрия NaH_2PO_4 и гидрофосфата натрия Na_2HPO_4, карбонатный буферный раствор — смесь гидрокарбоната натрия $NaHCO_3$ и карбоната натрия Na_2CO_3 и т. д. Механизм их действия — тот же. Так, в случае фосфатного буфера дигидрофосфат-ион действует как слабая кислота, связывающая гидроксильные ионы:

$$H_2PO_4^- + OH^- \rightleftarrows HPO_4^{2-} + H_2O,$$

а гидрофосфат-ион действует как слабое основание, связывающее ионы водорода:

$$HPO_4^{2-} + H^+ \rightleftarrows H_2PO_4^-$$

Поскольку дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 образует дигидрофосфат-ионы $H_2PO_4^-$, которые диссоциируют с образованием H^+-ионов:

$$H_2PO_4^- \rightleftarrows H^+ + HPO_4^{2-},$$

а гидрофосфат натрия $NaHPO_4$ образует гидрофосфат-ионы HPO_4^{2-}, которые диссоцируют в очень малой степени:

$$HPO_4^{2-} \rightleftarrows H^+ + PO_4^{3-},$$

то дигидрофосфат натрия NaH_2PO_4 можно рассматривать как слабую кислоту, а гидрофосфат натрия Na_2HPO_4 — как ее соль.

Уже в начале определения буферных растворов сделана оговорка, что прибавлять кислоту или щелочь можно в количествах, не превышающих некоторого предела. Это означает, что способность буферного раствора сохранять величину pH не безгранична. Каждый такой раствор имеет определенную «емкость». Если емкость будет исчерпана, то при дальнейшем прибавлении кислоты или щелочи pH раствора резко изменяется, он перестает действовать как буферный, что всегда следует иметь в виду.

Буферная емкость зависит от концентрации компонентов буферного раствора: чем раствор концентрированнее, тем больше бу-

ферная емкость. Таким образом, разбавление буферного раствора сильно сказывается на его емкости, однако, как уже отмечалось, оно практически не влияет на величину pH. Наиболее часто применяют буферные растворы с концентрацией компонентов 0,1 н.

Этими процессами объясняются многие явления в природе. Так жизнь организма зависит от способности крови регулировать pH в весьма узких пределах. А это достигается содержанием в крови ацетатных, фосфатных и карбонатных буферных систем, а также систем с таким же действием из аминокислот и белков.

Растения также могут существовать лишь в определенных пределах pH для каждого вида:

Растение	Значение pH
Люпин	4—6
Картофель, овес	4—8
Рожь, лен	4—7
Клевер, горох, пшеница	5—8
Свекла, люцерна	6—8

Буферными свойствами обладает почва.

В зависимости от величины pH почвенного раствора почвы подразделяются на шесть групп — на сильнокислые (pH 3—4), кислые, (pH 4—5), слабокислые (pH 5—6), нейтральные (pH 6—7), слабощелочные (pH 7—8) и, наконец, сильнощелочные (pH 8—9). Чаще всего растения страдают от повышенной кислотности, для устранения которой применяется известкование почв — внесение в них известняков. Если же почвы отличаются повышенной щелочностью (солонцеватые и солончаковые почвы), то для ее устранения производят гипсование — внесение размолотого гипса $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Необходимость в известковании или гипсовании почв устанавливается с определением водородного показателя почвеннного раствора (солевой вытяжки). В зависимости от pH почвенного раствора по таблицам устанавливается и доза вносимых веществ.

Качественно кислотность или щелочность среды определяют с помощью индикаторов — лакмуса фенолфталеина и метилового оранжевого, изменяющих окраску в зависимости от pH среды, в которой они растворены. Так, например, лакмус имеет красную окраску при pH = 5 и синюю — при pH = 8. В интервале же от pH = 5 до pH = 8 окраска лакмуса медленно меняется с красной на синюю: этот промежуток называется *областью перехода*, или *интервалом индикатора.* Фенолфталеин изменяет окраску с бесцветного на красно-фиолетовую в интервале от pH = 8,2 до pH = 10, а метиловый оранжевый — с красного на желтую от pH = 3,1 до pH = 4,4. Таким образом, фенолфталеин изменяет свою окраску только в щелочной среде, а метиловый оранжевый — только в кислой. Для определения нейтральной среды эти индикаторы не

могут применяться. Лакмус же изменяет свою окраску и в слабокислой и в слабощелочной средах. Поэтому-то его и применяют для приблизительного определения реакции неизвестной среды. Если лакмус синеет, то pH равен или больше 8, если краснеет — pH равен или меньше 5, и, наконец, если цвет индикатора не изменяется, то pH примерно равен 7.

Вместе с тем, подобрав ряд индикаторов, можно сделать так, чтобы они охватили всю шкалу значений pH. На таком подборе основан сравнительный метод Михаэлиса. По этому методу исследуемый раствор, к которому прибавлен индикатор, сравнивают по окраске с эталонами, которые содержат тот же индикатор и pH которых известен. Если при этом окраска исследуемого раствора и раствора эталона одинакова, то, следовательно, pH раствора равняется pH эталона. Наконец, водородный показатель можно просто и удобно определять с помощью так называемых индикаторных бумажек — полосок специальной бумаги, пропитанных несколькими индикаторами. Если смочить полоску такой бумаги исследуемым раствором, то она приобретает окраску, которую затем сравнивают с эталонной.

Для определения pH широко применяются также потенциометрические методы, являющиеся наиболее точными.

В условиях производства очень часто применяют инструментальные методы определения pH — с помощью приборов pH-метров. Строго говоря, экспериментальным путем измеряется так называемая активная концентрация ионов H^+ (т. е. активность). Тогда $pH = -\lg a_{H^+}$, где a_{H^+} — активность водородных ионов. И только для воды и очень разбавленных растворов $pH = -\lg[H^+]$. В этом случае различие между активностью a_{H^+} и концентрацией $[H^+]$ водородных ионов весьма мало, а потому на практике его можно не учитывать, т. е. вместо a_{H^+} применять $[H^+]$.

Г. М. Цейтлин

ИОНИТЫ

СОСТАВ И СВОЙСТВА ИОНИТОВ

Ионитами называют твердые природные, получаемые искусственно из природных материалов, и синтетические вещества, способные к обмену ионов с растворами электролитов. Иониты не растворимы в воде и органических растворителях.

Различают следующие группы ионитов. К первой группе относятся природные или искусственные алюмосиликаты. Примерами таких ионитов могут служить цеолит, а также натролит, структура которого представлена на цветном рисунке I.

Атомы кремния, алюминия и кислорода образуют прочный каркас (матрицу) с порами, размеры которых сравнимы с размерами молекул. В этих пустотах может содержаться вода, ее удаляют осторожным нагреванием. Освободившееся место могут занять различные (в зависимости от размера пор ионита) молекулы неорганических или органических веществ. За эту способность иониты со строго определенными размерами пор называют «молекулярными ситами». В их каркасе есть и кислотная, анионная часть, удерживающая катионы натрия. Эти катионы способны к обмену, например на ионы кальция. Такие иониты первоначально использовали в промышленности: для поглощения ионов кальция с целью умягчения воды.

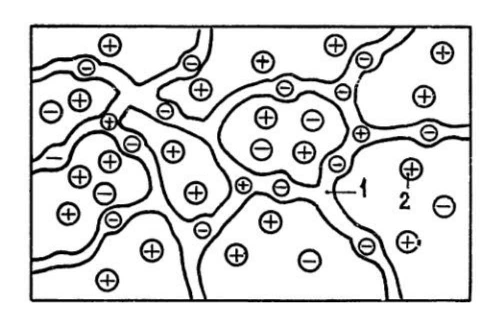


Рис. 3. Схематическое изображение структуры катионита:

1 — матрица — пространственная сетка с фиксированными на ней ионами; 2 — противоионы.

Ко второй группе относятся сульфированные угли, к третьей — синтетические полимеры. Последняя группа находит широкое применение в различных отраслях техники поскольку вещества, относящиеся к ней, по своим свойствам (высокая способность к ионному обмену, химическая стойкость) значительно превосходят алюмосиликаты и сульфированные угли.

Еще в 1850 г. англичанин Уэй обнаружил у некоторых твердых веществ способность обменивать ионы Им был проделан такой опыт: через стеклянный цилиндр, заполненный землей и сульфатом аммония, была пропущена дистиллированная вода При этом оказалось, что в фильтрате, который получили на выходе из цилиндра, вместо соли аммония была обнаружена соль кальция. Таким образом, почва оказалась ионитом, так как она поглотила ионы аммония и выделила вместо них в раствор ионы кальция

Большой вклад в развитие теории ионного обмена внесли русские почвоведы В.А. Чернов, К. К. Гедройц, химик Н Д. Зелинский и биохимик М.С. Цвет. В 1955 г английские ученые Адамс и Холмс обнаружили, что синтетические полимеры (или смолы, как их иногда называют) обладают ионообменными свойствами. В 1950—1960 гг. интересные исследования физико-химических свойств синтетических ионитов провели советские химики М.М. Дубинин, В.П. Никольский, Б.Н. Ласкорин и другие.

Для протекания ионного обмена необходимо, чтобы нерастворимые иониты содержали группы атомов, способные к электролитической диссоциации. Эти группы, называемые также ионогенными группами, в результате диссоциации образует ионную пару, один ион которой жестко связан с полимерной структурой (матрицей). Этот

ион называется фиксированным ионом. Второй же ион, переходящий в раствор, называется противоионом. Он и обменивается на одноименные ионы из раствора (рис. 3).

В зависимости от того, какие ионы электролитов поглощаются из растворов различают три основные группы ионитов: катиониты, аниониты и амфотерные иониты (полиамфолиты).

Катионитами называют полимеры, способные поглощать из растворов электролитов положительно заряженные ионы (катионы) и обменивать их в эквимолекулярных количествах на другие положительно заряженные ионы. Катиониты представляют собой полимерные кислоты. Реакция катионного обмена может быть выражена следующей схемой:

$$RSO_3^- H^+ + Na^+Cl^- \rightleftarrows RSO_3^- Na^+ + H^+Cl^-$$

Здесь R обозначает каркас (матрицу) полимера, группа $SO_3{}^{2-}$ — фиксированный ион.

Анионитами называют полимеры, которые способны поглощать из растворов отрицательно заряженные ионы (анионы) и обменивать их на другие анионы. Аниониты представляют собой полимерные основания. Реакция анионного обмена может быть представлена следующей схемой:

$$RNH_3{}^+OH^- + H^+Cl^- \rightleftarrows RNH_3^+Cl^- + H_2O$$

Амфотерные иониты (их называют также *полиамфолитами*) содержат в молекуле как кислотные, так и основные группы и в зависимости от условий могут проявлять себя либо как катиониты, либо как аниониты.

Как уже отмечалось, необходимым условием ионного обмена является диссоциация ионогенных групп ионитов.

Катиониты, у которых все подвижные ионы представляют собой ионы водорода, обозначаются как Н-катиониты или Н-форма катионита Если же ионы водорода замещены на какой-нибудь катион металлов (солевая форма ионита), применяются соответствующие обозначения, например Na-катионит или Na-форма катионита.

Различают сильнокислотные и слабокислотные катиониты. К сильнокислотным относят катиониты с сильно диссоциированными кислотными группами (сульфокислотные, фосфорнокислотные). Диссоциация сильнокислотных катионитов возможна в щелочных, нейтральных и кислых средах, поэтому они способны обменивать свои подвижные катионы в любой из этих сред.

К слабокислотным относят катиониты, содержащие слабодиссоциированные кислотные группы, например карбоксильные. У слабокислотных катионитов диссоциация карбоксильных групп в сильнокислотных средах подавлена. Поэтому они способны к обмену ионов только в нейтральных и щелочных растворах.

Соответственно различают сильноосновные, среднеосновные и слабоосновные аниониты.

Сильноосновные (высокоосновные) аниониты способны к ионному обмену в кислой, нейтральной и щелочной средах.

Слабоосновные аниониты способны к обмену ионов только в кислых и нейтральных средах.

Различают еще среднеосновные аниониты, которые содержат функциональные группы, имеющиеся как в слабоосновных, так и в сильноосновных анионитах.

Важнейшей характеристикой ионитов является величина их обменной емкости. Обменная емкость определяется количеством миллиграмм-эквивалентов ионообменных групп, содержащихся в 1 *г* сухого ионита.

Полимерные иониты не растворяются в воде и органических растворителях, но обладают способностью набухать в них, увеличиваются в объеме. Благодаря этому раствор проникает в ионит, соприкасается с его ионогенными группами, расположенными внутри матрицы, что обеспечивает более полное извлечение ионов из раствора.

Форма ионита также играет существенную роль, поскольку от этого зависят условия соприкосновения раствора электролита с ионитом. Обычно их используют в виде зерен неправильной формы или в виде гранул сферической формы. Применение гранул предпочтительней, так как в этом случае обеспечивается наименьшее сопротивление потоку жидкости в ионообменных колоннах, значительно сокращаются потери ионита.

Физические свойства ионита — твердость, стойкость при нагревании, набухаемость, пористость — оказывают существенное влияние на химический процесс, связанный с обменом ионов.

Иониты обладают способностью выборочно (селективно) извлекать ионы или группы ионов из растворов. Это свойство ионитов зависит от типа ионогенных групп, их способности к диссоциации, набухаемости и размера пор, состава раствора, из которого должны быть извлечены ионы. Как правило, селективность ионита возрастает с увеличением заряда извлекаемого иона Так, например, ионы Fe^{3+} улавливаются сильнее, чем Mg^{2+}. В случае же ионов одинакового заряда предпочтительнее извлекаются ионы с большим радиусом иона. Для катионитов, содержащих сульфогруппы, известен ряд, в котором каждый следующий ион извлекается в меньшей степени, чем предыдущий:

$$Cs^+,\ Rb^+,\ K^+,\ Na^+,\ Li^+ \text{ и } Ba^{2+},\ Sr^{2+},\ Ca^{2+}$$

Способность извлекать ионы на сильноосновном анионите уменьшается в такой последовательности:

$$SO_4^{2-},\ I^-,\ NO_3^-,\ Br^-,\ CSN^-,\ Cl^-,\ F^-$$

Для многократного использования ионита его подвергают регенерации, т. е. восстанавливают ионогенные группы. Для этого катиониты обрабатывают раствором кислоты, а аниониты — раствором щелочи. Предположим, что регенерации необходимо под-

вергнуть катионит, содержащий сульфогруппы, после того как он «работал» на улавливании ионов Na^+. Тогда действие, например, соляной кислоты на ионит приводит к обратному его переходу из Na-формы в H-форму.

$$RSO_3^- Na^+ + H^+Cl^- \rightleftarrows RSO_3^- H^+ + Na^+Cl^-$$

Промышленность производит иониты не только в зернах или гранулах. Часто используют иониты в виде тонких пленок-мембран, толщина которых в набухшем состоянии составляет 0,7—0,8 *мм*. Такие пленки целиком состоят из ионита (гомогенные мембраны), либо представляют собой смесь с полимерами, например с полиэтиленом (гетерогенные мембраны). И, наконец, в последние годы получают волокна и ткани, обладающие ионообменными свойствами. Ионитовые ткани содержат различные ионогенные группы (— SO_3H; NH_2 и др.).

Иониты широко используют в различных отраслях хозяйства. Они применяются для очистки воды, вредных стоков промышленных предприятий, очистки сахарного сиропа, для извлечения и очистки важных лекарств, в качестве катализаторов, в сельском хозяйстве. Познакомимся подробней с наиболее важными областями их применения.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ ДЛЯ ОЧИСТКИ ВОДЫ

Проблема чистой воды становится все более острой проблемой современности. Вода ведь не только необходима человеку для обеспечения его жизни, но без нее не обойтись ни в одной отрасли промышленности. Человечество испытывает нужду в воде, в то время как громадные запасы ее используются лишь в очень ограниченной степени! Дело в том, что не всякая вода пригодна для употребления. Природная вода всегда содержит примеси, в ней растворены различные соли. Когда вода содержит большое количество солей кальция и магния, она называется жесткой. В жесткой воде плохо мылится и напрасно расходуется мыло. Ведь мыла — это натриевые (иногда калиевые) соли органических кислот. Они реагируют с растворенными в воде веществами, образуя нерастворимые соли. При стирке эти соли (те же по составу, что и накипь в чайниках) осаждаются на тканях, делая их хрупкими и постепенно их разрушая. Однако накипь, нежелательная даже в чайнике, делается настоящим бичом, а иногда причиной взрывов при питании жесткой водой паровых котлов тепловых электростанций. Слой накипи всего в несколько миллиметров снижает коэффициент полезного действия котла на 10%. Поэтому установлены нормы допустимого содержания солей жесткости в воде для котлов. Наличие накипи резко снижает теплопередачу от труб к воде. Трубы не успевают отдавать тепло воде и перегреваются, прочность их падает, они раньше выходят из строя.

В настоящее время доказано, что наиболее эффективно очистка воды происходит с использованием ионитов.

Процесс умягчения воды заключается в более или менее полном удалении из нее ионов кальция и магния:

$$2RSO_3^- Na^+ + Ca^{+2} SO_4^{-2} \rightleftarrows (RSO_3^-)_2 Ca^{+2} + Na_2^+ SO_4^{-2}$$

$$2RSO_3^- Na^+ + Mg^{+2} SO_4^{-2} \rightleftarrows (RSO_3^-)_2 Mg^{+2} + Na_2^+ SO_4^{-2}$$

Для очистки воду пропускают сверху вниз через слой катионита в Na-форме, находящийся в специальной колонне с дренажным устройством. После обнаружения солей жесткости (титрованием) в воде, выходящей из колонки (проскок), поток воды, подлежащий очистке, переключают на другую колонку. Катионит, через который произошел проскок, ставят на регенерацию, пропуская через него раствор поваренной соли.

Кроме устранения жесткости важной задачей является частичное или полное обессоливание воды. Частичное обессоливание проводят тогда, когда получают питьевую воду из сильно засоленной. В этом процессе, в отличие от процесса умягчения, когда удаляются лишь катионы Ca^{+2} и Mg^{+2}, нужно удалять и катионы и анионы. Поэтому воду при обессоливании пропускают сначала через слой катионита, а затем через слой анионита.

Для частичного обессоливания сильно засоленной воды, с тем чтобы ее можно было использовать для питья, надо, чтобы иониты обладали рядом особых свойств. Они не должны выделять в раствор токсичных веществ или веществ, придающих воде неприятный вкус или запах.

При осуществлении целого ряда технологических процессов требуется полное удаление солей воды. Например, вода содержит в качестве примеси кремниевую кислоту. При использовании такой воды для питания котлов тепловых электростанций рабочий пар попадает из котла в турбину, а с паром туда же попадает и растворенная кремниевая кислота. При этом лопатки рабочего колеса турбины становятся шероховатыми, нарушается обтекаемая форма лопаток и коэффициент полезного действия всей турбины резко падает.

Известно, какое значение в нашей стране придается охране окружающей природы. Одной из главных мер по охране окружающей нас природы является очистка сточных вод промышленных предприятий. Конечно, основным «поставщиком» вредных веществ в водоемы нашей страны является химическая промышленность. Попадая в реки и озера, вредные вещества, содержащиеся в воде, уходящей с химических, нефтяных, коксохимических заводов, наносят вред всему живому, и в первую очередь губят рыбу. Оказалось, что в решении проблемы очистки сточных вод весьма существенную роль могут сыграть иониты. Так на кафедре пластмасс Московского химико-технологического института имени Д. И. Менделеева разработан новый анионит — МВП-3, который обладает исключи-

тельно высокой селективностью по отношению к очень вредному для живых организмов соединению — фенолу. И, наконец, говоря об очистке, нельзя не сказать о применении ионитов для опреснения морской воды. Чем больше запас воды на корабле, тем более длительное время он может находиться в плавании, не заходя в порты. А это очень важно для наших китобойных флотилий, траулерного флота. Ведь они уходят на промысел в открытый океан далеко от берегов и возвращение в порт для пополнения запасов пресной воды — напрасная трата времени. На некоторых кораблях уже налажено обессоливание морской воды с помощью ионообменных мембран.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ В ПИЩЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ

Иониты применяются для очистки соков в производстве сахара. Дело в том, что в соке сахарной свеклы содержатся примеси — растворимые неорганические соли, а также органические кислоты и красящие вещества. Для очистки от этих веществ обычно используют известь и оксид углерода (IV). Однако после такой обработки в соке все еще содержится много примесей, препятствующих полному выделению кристаллического сахара (более 10% сахара остается в патоке и около 6—8% теряется в процессе производства). Для очистки свекловичный сок пропускают через слой сильнокислотного катионита КУ-2 в Н-форме, который улавливает катионы Na^{+}, K^{+}, Ca^{+2}, Mg^{+2} и др. Затем раствор проходит через слой слабоосновного анионита АН-1 в ОН-форме. При этом удаляются сильнодиссоциированные кислоты и красящие вещества. И, наконец, проходя через слой сильноосновного анионита ЭДЭ-10П раствор освобождается от слабодиссоциированных кислот. Такая обработка увеличивает выход сахара на 10%. Иониты также широко используют в производстве дрожжей, фруктовых соков, желатины, глицерина, глюкозы и др.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ В МЕДИЦИНЕ

В медицине с каждым годом все более применяются иониты. Известно, что хранение крови является весьма трудной задачей. Для увеличения сроков хранения крови, взятой у доноров, ее пропускают через слой катионита в Na-форме. При этом Ca^{+2} извлекается, а в кровь из катионита переходит Na^{+}. Медицинская промышленность широко применяет иониты для извлечения и очистки некоторых лекарств. Нам всем хорошо знакомы такие препараты, как стрептомицин, пенициллин, биомицин, тетрациклин и другие антибиотики. Однако мало кто знает, что для их извлечения используют иониты. Иониты с успехом применяют и в производстве таких лекарственных средств, как кодеин, хинин и др. Можно с уверенностью сказать, что успехи химиков позволят еще шире использовать иониты на службе здоровья человека.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ ДЛЯ ИЗВЛЕЧЕНИЯ МЕТАЛЛОВ

При получении некоторых цветных металлов на определенных стадиях получаются малоконцентрированные растворы, из которых металлы можно извлекать с помощью ионитов. А сколько ценнейших металлов — меди, никеля, кобальта, цинка — теряется с отходами! Например, содержание никеля в отходящих водах никелевого комбината колеблется в пределах 30—800 *г* в 1 $м^3$. В отходах ювелирных фабрик содержатся благородные металлы — золото, серебро, платина. Их тоже с успехом извлекают с помощью ионитов. При этом степень извлечения близка к 100%. Вот где сказывается способность ионитов избирательно улавливать тот или иной металл. Иониты некоторых марок способны извлекать, например, только золото. Ведутся опыты по извлечению золота даже из морской воды. Во всяком случае, первая колонна с ионитом, проплавав длительное время в океане, уловила несколько грамм золота. Пока такой способ добычи драгоценного металла дорог. Большое значение имеет применение ионитов для извлечения редких и рассеянных элементов, которые содержатся в некоторых рудах в очень малых количествах, например, молибден, вольфрам в медных рудах.

ПРИМЕНЕНИЕ ИОНИТОВ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Удобрения, которые вносятся в почву, далеко не полностью попадают по назначению, т. е. доходят до растений. Они вымываются дождями и грунтовыми водами, их трудно хранить, они не полностью усваиваются растениями. Иониты и здесь приходят на помощь. Известно, что в процессах питания важное значение имеет обмен ионов, происходящий между растворами солей в почве и цитоплазмой клеток растений. Иониты же по своей природе способны улучшать ионный обмен в почве. Кроме того, они могут содержать в своем составе все элементы, необходимые для роста и питания растений (азот, фосфор, кальций, калий, железо, марганец, бор и др.). Содержание азота во многих ионитах не уступает содержанию этого элемента в таком известном удобрении, как селитра. Но иониты не вымываются из почвы водой (они ведь не растворяются, а только набухают в растворителях!). Опыты показывают, что внесение ионитов в почву приводит к существенному приросту урожая. При этом можно использовать отходы производства ионитов и иониты, уже бывшие в работе.

Мы назвали только наиболее важные области использования ионитов. А сколько еще удивительных, а порой и неожиданных результатов можно ждать в этой очень молодой, но бурно развивающейся области химии!

II. ПЯТАЯ ГРУППА ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ ЭЛЕМЕНТОВ Д. И. МЕНДЕЛЕЕВА

И. К. Малина

БЕЗЖИЗНЕННЫЙ ЛИ АЗОТ?

КРУГОВОРОТ АЗОТА В ПРИРОДЕ

Азот составляет большую часть атмосферы. Соединения азота, особенно такие, как азотная кислота и ее соли (селитры), были известны еще в далекие времена. Сам азот был открыт в конце XVIII в. в период пневматической химии, когда учеными (особенно английскими) интенсивно исследовался состав воздуха и один за другим были открыты и выделены все основные известные газы.

Азот был открыт несколькими учеными почти одновременно. В 1772 г. Г. Кавендиш проделал такой опыт: он многократно пропускал воздух над раскаленным углем, а получавшийся при этом углекислый газ поглощался щелочью. Таким образом он выделил новый газ (это и был азот, который оставался после того, как кислород воздуха соединялся с углеродом). Но Г. Кавендиш не опубликовал своевременно результаты своего опыта и не дал специального названия выделенному новому газу, назвав его лишь «мефитическим воздухом» (от англ. Air mephitic — удушливый или вредный воздух).

Вскоре другой английский ученый — Д. Пристли установил, что если в ограниченном объеме воздуха долгое время горит свеча, то этот воздух становится непригодным для жизни (помещенная в него мышь задыхалась). Д. Пристли назвал оставшийся после сгорания газ флогистированным воздухом (от англ. Air phlogisticated).

Примерно в это же время шведский ученый К. Шееле получил азот из воздуха таким же способом, как и Г. Кавендиш, и назвал новый газ испорченным воздухом (от нем. Verdorbene Luft).

Официальное же открытие азота принадлежит Д. Резерфорду, который в 1772 г. описал азот в своей диссертации «О так называемом фиксируемом и мефитическом воздухе», представленной для получения ученой степени доктора медицины и выполненной под руководством известнейшего английского ученого Д. Блэка. Д. Резерфорд выделил азот из воздуха сжиганием фосфора под колоколом. Фосфор при этом соединялся с кислородом воздуха, образуя оксид

фосфора (V), который растворялся в воде, а в пространстве под колоколом оставался неизвестный газ, т. е. азот, некоторые из свойств которого и были описаны Д. Резерфордом.

Дальнейшие исследования азота принадлежат крупнейшему французскому ученому А. Лавуазье, который в 1776—1777 гг. подробно исследовал состав атмосферного воздуха и установил, что $^4/_5$ его объема состоят из удушливого газа (от франц. Air mofette — атмосферный мофетт, или просто Mofette).

Все эти названия азота — флогистированный воздух, мефитический воздух, атмосферный мофетт, испорченный воздух и другие — употреблялись до признания в Европе новой химической номенклатуры, когда в 1787 г. вышла книга «Метод химической номенклатуры», авторами которой были французские ученые Г. Морво, А. Лавуазье, К. Бертолле и А. Фуркруа. Как пишет Н. А. Фигуровский: «При выборе нового названия для азота комиссия, исходившая из принципов кислородной теории, оказалась в затруднении. Как известно, Лавуазье предлагал давать простым веществам такие названия, которые отражали бы их основные свойства. Соответственно этому, азоту следовало бы дать название «радикал нитрик» или «радикал селитряной кислоты». Такие названия, пишет А. Лавуазье в своей книге «Начала элементарной химии» (1789), основаны на старых терминах «нитр» или «селитра», принятых в искусствах, в химии и в обществе. Они были бы весьма подходящими, но известно, что азот является также основанием летучей щелочи (аммиака), как это было незадолго до этого установлено Бертолле. Поэтому название «радикал» или «основание селитряной кислоты» не отражает основных химических свойств азота. Не лучше ли остановиться на слове «азот», которое, по мнению членов номенклатурной комиссии, отражает основное свойство элемента — его непригодность для дыхания и жизни. Авторы химической номенклатуры предложили производить слово «азот» от греческой отрицательной приставки α и слова ζωη (зоэ) — жизнь. Таким образом, название «азот», по их мнению, отражало его нежизненность или безжизненность»[1].

В 1790 г. французский ученый Ж. Шапталь предложил заменить слово «азот» словом «нитроген». Он считал, что название, означающее «безжизненный», могло бы с бо́льшим основанием быть дано другим простым телам, обладающим, например, сильными ядовитыми свойствами. Название «нитроген», принятое в Англии и в Америке, стало в дальнейшем основой международного названия элемента (Nitrogenium) и символа азота — N. Во Франции в начале XIX в. вместо символа N употребляли символ Az. В России слово «азот» окончательно вошло в литературу и вытеснило все другие названия после выхода в свет книги Г. Гесса «Основания чистой химии» (1831).

---

[1] Н. А. Фигуровский. Открытие элементов и происхождение их названий. М., «Наука», 1970, стр. 46.

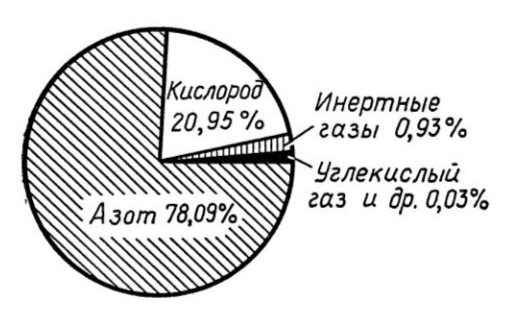


Рис. 4. Состав воздуха (в объемных процентах)

Азот при нормальных условиях представляет собой бесцветный газ. Общее содержание азота в земной коре составляет 0,04%. Основная его масса — $4 \cdot 10^{15}$ *т* — находится в атмосфере. Состав же атмосферы (рис. 4) в процентах по объему таков: 20,95 — кислорода, 78,09 — азота, 0,93 — аргона, 0,03 — углекислого газа, 0,0018 — неона, 0,00052 — гелия, 0,0001 — криптона, 0,00005 — водорода и 0,000009 — ксенона. Из приведенных данных видно, что азот составляет подавляющую часть атмосферы. Неужели азот только разбавляет кислород, а сам по себе не играет важной роли для жизни на Земле и оправдывает свое название αζωη (безжизненный) по химической номенклатуре Г. Морво, А. Лавуазье и др.? Практика, жизненные наблюдения, научные исследования показали, что это совсем не так.

Азот в обычных условиях фактически не реакционноспособен. В этих условиях возможно его взаимодействие только с литием. Чем же это объясняется? Молекула азота N_2 двухатомна. Между атомами азота имеются три ковалентные связи N≡N. По сравнению с другими двухатомными молекулами, связь между атомами в молекуле исключительно прочная, она составляет ≈ 945 *кдж/моль*, а между отдельными связями энергии связи имеют следующее значение:

N — N 159 *кдж/моль*

N = N 418 *кдж/моль*

N ≡ N 945 *кдж/моль*

(под энергией связи понимают величину той энергии, которая требуется для разрыва данной связи). Отсюда становится понятным, отчего так трудно заставить азот реагировать с другими химическими веществами. Для этого надо затратить очень большую энергию (тепловую, электрическую, ядерную и т. п.).

Три основных процесса искусственного связывания молекулярного азота и возможны только при соответствующих экстремальных условиях (т. е. при сильно повышенных температуре, давлении и других воздействиях):

$$\text{Синтез аммиака: } N_2 + 3H_2 \xrightarrow[250-300\ атм]{500-600^\circ C} 2NH_3$$

Дуговой процесс: $N_2 + O_2 \xrightarrow{2000°C} 2NO$

Цианамидный процесс: $CaC_2 + N_2 \xrightarrow{1000°C} CaCN_2 + C$

Основной промышленный метод получения соединений азота из молекулярного азота основан на каталитическом синтезе аммиака (см. Синтез аммиака).

В природе происходит так называемая фиксация молекулярного азота в почве особыми бактериями, которые и называются азотфиксирующие бактерии. Их имеется несколько видов, и они играют чрезвычайно важную роль, поддерживая тот круговорот азота, который в природе происходит постоянно и без которого немыслима жизнь.

В состав всех живых организмов входят белковые тела, которые, как известно, являются носителями жизни. Первичными же структурными элементами белков являются аминокислоты, само название которых говорит о том, что они представляют собой азотсодержащие соединения, например аминоуксусная кислота, или гликоколь:

$$H-\underset{NH_2}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

аминопропионовая кислота, или аланин:

$$H_3C-\underset{NH_2}{\overset{H}{\underset{|}{\overset{|}{C}}}}-C\begin{matrix}\nearrow O \\ \searrow OH\end{matrix}$$

и множество других аминокислот, которые фактически являются необходимыми «кирпичиками» для построения всего живого.

Процессы образования белков и возникновения жизни очень сложны и еще не разгаданы до конца учеными, хотя на пути к этому уже сделано немало важных открытий. Здесь эти вопросы рассматриваться не будут. Мы проследим только за тем, какие пути проходит азот в природе, какую роль он играет в ней (см. рис. 5 и цв. рис. II).

Азот в природе находится, упрощенно говоря, в четырех формах, между которыми постоянно поддерживается соответствующее равновесие. Формы эти следующие: 1) молекулярный азот; 2) оксиды азота, азотная кислота, нитраты; 3) аммиак, аммонийные соли; 4) белки (имеется в виду их многообразие).

Мы уже знаем, что в природе молекулярный азот находится в атмосфере. Как же он переходит в другие формы? Наиболее простой

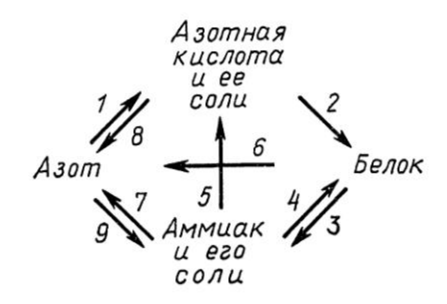


Рис. 5. Схема круговорота азота в природе (по Б. В. Некрасову). Стрелками обозначены отдельные стадии этого процесса.

переход заключается в том, что во время грозовых разрядов, которые часты в атмосфере, происходит окисление азота в оксиды, из которых образуется азотная кислота. Она попадает в почву, где и накапливаются соли этой кислоты — нитраты. Благодаря этому процессу на один гектар почвы за год накапливается от 4 до 15 *кг* азота. Этот путь показан на рисунке 5 стрелкой 1. Предлагаемая схема круговорота азота в природе принадлежит известному советскому химику, члену-корреспонденту АН СССР Б. В. Некрасову. В ней наглядно объясняется этот круговорот, с учетом многих процессов, происходящих с азотом. Из почвы соли азотной кислоты усваиваются растениями, которые вырабатывают соответствующие белковые вещества (стрелка 2). Растения, как известно, служат пищей травоядным животным, которые, в свою очередь, идут в пищу плотоядным животным и человеку. Отбросы же животного мира, останки животных и растений со временем переходят в почву и в результате процессов гниения, разложения и т. д. претерпевают ряд сложных биохимических превращений, причем в конечном счете их азот переходит в аммиак и соли аммония (стрелка 3), а частично в азот, который снова выделяется в атмосферу (стрелка 7).

Конечные продукты гниения также частично снова усваиваются растениями (стрелка 4), а частью подвергаются в почве дальнейшему превращению в соли азотной кислоты (стрелка 5). Этот переход носит название «нитрификации» и протекает под воздействием двух видов бактерий: нитрозобактерий и нитробактерий. Нитрозобактерии окисляют аммиак только до азотистой кислоты:

$$2NH_3 + 3O_2 = 2HNO_2 + 2H_2O + 715 \text{ кдж}$$

Нитробактерии же окисляют азотистую кислоту до азотной:

$$2HNO_2 + O_2 = 2HNO_3 + 176 \text{ кдж}$$

Таким образом, между этими двумя видами бактерий существует как бы «разделение труда».

Выделяющаяся в результате этого процесса азотная кислота взаимодействует с солями угольной кислоты, которые всегда имеются в почве, образуя нитраты, вновь усваивающиеся растениями. Так замыкается основной цикл превращений связанного азота. Однако следует заметить, что в этом основном цикле превращений азота довольно большие количества его теряются: некоторая его часть вы-

деляется в свободном состоянии при гниении (стрелка 6) и при нитрификации (стрелка 7). При лесных и степных пожарах связанный в виде органических соединений азот также переходит в свободное состояние (стрелка 6). А это означает, что животный и растительный мир постоянно теряет часть азота, требуемого для построения белковых тел.

С другой стороны, потери азота связаны с деятельностью «денитрифицирующих» бактерий, непосредственно переводящих нитраты в свободный азот, который выходит из круговорота (стрелка 8).

Но в природе азот не только теряется, но и происходит постоянное пополнение связанного азота. Во-первых, к образованию нитратной формы связанного азота (стрелка 1) приводят электрические разряды. Во-вторых, так называемые «азотобактерии», способны в присутствии органических веществ переводить свободный азот через различные промежуточные комплексные органические соединения в конечном счете в аммиак (стрелка 9). Этот процесс упрощенно проходит следующим образом (С здесь означает углерод органического вещества):

$$2N_2 + 6H_2O + 3C = 4NH_3 + 3CO_2$$

Азотобактерии за год способны накопить в почве до 50 *кг* связанного азота на гектар.

Кроме азотобактерий, гораздо бóльшие количества свободного азота могут связать так называемые клубеньковые бактерии. Колонии этих бактерий образуют характерные, на вид уродливые, наросты на корнях бобовых растений: клевера, люцерны, люпина, гороха, фасоли и др. Эти бактерии, питаясь соком растения, на котором они находятся, переводят свободный азот атмосферы в азотсодержащие соединения, которые и усваиваются данным растением. Накапливаемый растениями связанный азот сохраняется в почве и может служить питанием для других растений. Процесс фиксации азота клубеньковыми бактериями сложен, но здесь непременно присутствует аммиачная форма связанного азота (стрелка 9).

«Культивирование бобовых растений является мощным средством общего поднятия урожайности, так как накапливаемый их корнями азот сохраняется в почве. Так, клевер или люпин дает примерно 150 *кг* связанного азота на *га*»[1]. Известный русский и советский агрохимик Д. Н. Прянишников говорил о том, что каждый куст любого бобового растения представляет собой, в сущности, миниатюрный завод по утилизации атмосферного азота, работающий за счет солнечной энергии.

В конечном итоге в процессе круговорота азота в природе происходит снабжение белковыми телами растительных и животных ор-

---

[1] Б. В. Некрасов. Основы общей химии, т. I. М., «Химия», 1965, стр. 425.

ганизмов, без чего немыслима была бы жизнь в любых ее проявлениях.

В каком же количестве белка нуждается организм человека? В различном возрасте суточная потребность человека в белке разная: до одного года — от 3,5 до 5 *г* на 1 *кг* массы человека; от 1 года до 3 лет — 3,5 — 4 *г* на 1 *кг* массы, т. е. 40 *г* белка в сутки; в возрасте 14—15 лет — 80—100 *г*, а у взрослого человека несколько меньше — 70—80 *г* белка в сутки.

Большая часть растительных белков, попадая в организм человека или животного, перерабатывается в животные белки. Наряду с образованием белков в организме человека и животного непрерывно происходит процесс их разложения, одним из конечных продуктов которого является мочевина:

$$O=C\begin{matrix}\diagup NH_2\\ \diagdown NH_2\end{matrix}$$

Очень большое значение для познания процессов (часть круговорота азота), которые происходят в растениях, имели работы Д. Н. Прянишникова. В 1898 г. Д. Н. Прянишников приступил к изучению распада белковых веществ при прорастании семян. Эта работа привела его к мысли когда-то высказанной французским ученым Ж. Б. Буссенго, а потом забытой, о том, что существует аналогия между азотным обменом у животных и растений. У животных благодаря окислительному процессу дыхания часть белков превращается в кристаллическое азотистое вещество — мочевину. У растений и прорастающих семян белки окисляются с образованием аспарагина, который является аналогом мочевины у животных. Но у животных мочевина, как отход белкового обмена, выделяется наружу, растения же лишены выделительных органов, поэтому аспарагин накапливается в клеточном соке. Д. Н. Прянишников писал, что невольно вспоминается взгляд Буссенго, по которому аспарагин в этиолированных ростках является таким продуктом окисления белков, как мочевина в животном организме; как аспарагин, так и мочевина не могут быть потреблены в процессе регенерации белка, но в то время как мочевина удаляется из организма, аспарагин «накопляется в клеточном соке растений». Но когда под влиянием света в растении берут верх синтетические процессы, тогда кончается аналогия с животным организмом»[1].

В своей работе (1899) Д. Н. Прянишников не только окончательно установил образование аспарагина в растениях, но и обнаружил новый факт большого принципиального значения: аспарагина образуется в растениях больше, чем распадается белка. Следовательно, аспарагин образуется в растениях вторичным путем

---

[1] Д. Н. Прянишников. Избр. соч. (в четырех томах), т. I. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 195.

за счет аминокислот. Но аминокислоты содержат одну группу NH_2, а аспарагин две группы:

$$\begin{matrix} O \\ \quad \diagdown\!\!\diagdown \\ \qquad C-CH\,(NH_2)-CH_2-CONH_2 \\ \quad \diagup \\ HO \end{matrix}$$

Как же может образоваться аспарагин из аминокислот? На этот вопрос Д. Н. Прянишников дал следующий ответ: «Для того, чтобы аспарагин, содержащий в частице две группы NH_2, мог образоваться из аминокислот, содержащих лишь одну такую группу, нужно предположить участие двух частиц аминокислоты; из них одна должна подвергнуться более глубокому распадению... с образованием аммиака, а другая должна окисляться до аспарагиновой кислоты... и дать с остатком от предыдущей частицы аспарагиновокислый аммоний, а затем и аспарагин»[1]:

$$\begin{matrix} O & & O \\ \diagdown\!\!\diagdown & & \diagup\!\!\diagup \\ C-CH\,(NH_2)-CH_2-C & & \\ \diagup & & \diagdown \\ HO & & OH \end{matrix}$$

Аспарагиновая кислота

$$\begin{matrix} O & & O \\ \diagdown\!\!\diagdown & & \diagup\!\!\diagup \\ C-CH\,(NH_2)-CH_2-C & & \\ \diagup & & \diagdown \\ HO & & O \\ & & \diagdown \\ & & NH_4 \end{matrix}$$

Аспарагиновокислый аммоний

Таким образом, как отмечает Д. Н. Прянишников, по мере углубления в работу весь вопрос об аспарагине неожиданно для него превратился в вопрос об аммиаке как источнике азота для растений. Если аммиак, образовавшийся из аминокислот, может идти на образование аспарагина, то и аммиак, поступивший в растение извне, тоже может пойти на образование аспарагина. Далее Д. Н. Прянишников показал, что на свету аспарагин и аминокислоты используются растениями для синтеза белка. Следовательно, аммиак без нитрификации может быть использован растениями для образования белка.

К началу XX в. Д. Н. Прянишников установил следующую схему превращения азотистых веществ в растениях:

$$\begin{matrix} \text{белок} \rightarrow \text{аминокислоты} \rightarrow \text{аммиак} \rightarrow & \text{аспарагин} & \rightarrow & \text{аминокислоты} \\ & \uparrow & & \downarrow \\ & \text{аммиак извне} & & \text{белок} \end{matrix}$$

Эта схема имела огромное практическое значение. Она сыграла большую роль для научного обоснования применения аммиачных удобрений (о минеральных удобрениях см. соответствующие статьи).

---

[1] Д. Н. Прянишников. Избр. соч. (в четырех томах), т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 228.

В результате подобных исследований Д. Н. Прянишников пришел к важному выводу: «Итак, мы наблюдаем известное единство в главных фазах превращения белковых веществ, а в некоторых отношениях — даже полное совпадение основных черт этого процесса для растительного и животного организма. Первой стадией всегда является гидролитический распад с образованием аминокислот, второй — окислительные процессы, доводящие отщепление азота в виде аммиака, — вот, видимо, общий тип..., по которому одинаково идет разрушение белковой молекулы, происходит ли оно в гифах плесневого гриба или в крови высших позвоночных»[1]

«Этот вывод Д. Н. Прянишникова является серьезным вкладом в развитие эволюционной теории с точки зрения биохимии и самым широким и глубоким обобщением, которое дала сравнительная биохимия животного и растительного мира»[2], — резюмировал известный советский ученый-агрохимик, член-корреспондент АН СССР А. В. Соколов.

К этому необходимо добавить, что такие важнейшие открытия были сделаны именно благодаря изучению круговорота азота в природе и отдельных звеньев в цепи этого круговорота.

На основании работ Д. Н. Прянишникова и других ученых, подтверждающих образование аммиака в цикле реакций превращения азота в растениях, возникла мысль у современных исследователей: нельзя ли в лаборатории смоделировать процесс фиксации молекулярного азота, происходящий в природе. Ведь фиксация азота в природе происходит при обычных условиях, и, если бы можно было найти такие химические системы, которые при обычных условиях, т. е. без потребления энергии, могли связывать молекулярный азот атмосферы в большом количестве в виде аммиака, это было бы поистине чудесным достижением.

Сейчас аммиак получается каталитическим синтезом его из азота и водорода под высоким давлением. Все это требует не только больших затрат энергии, но и громоздкой дорогостоящей аппаратуры для синтеза и для предварительного получения водорода и очистки газовой реакционной смеси. А значение аммиака в народном хозяйстве огромно, так как он фактически является единственным исходным веществом и для получения азотной кислоты, и для получения ее солей и многих других продуктов.

Для воспроизведения природного процесса фиксации молекулярного азота в лаборатории необходимо было выяснить, за счет чего он становится реакционно способным в этом процессе. Исследования ученых разных стран показали, что ферменты, катализирующие фиксацию молекулярного азота, значительно активизируются с помощью металлов-микроэлементов (молибдена, меди,

---

[1] Д. Н. Прянишников. Избр. соч. (в четырех томах), т. 1. М., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 305.

[2] А. В. Соколов. Очерки из истории агрономической химии в СССР. М., Изд-во АН СССР, 1958, стр. 77.

кобальта, марганца, а также железа). Было доказано, что ионы металлов-микроэлементов образуют химические связи с отдельными химически активными группами белковой молекулы. Таким образом, было установлено, что в процессе биологической фиксации молекулярного азота чрезвычайно большую роль играют переходные металлы, которые входят в состав образующегося при этом комплекса. Схематически этот процесс может быть представлен следующим образом:

$$\text{Ф—Me} + N_2 \rightarrow \text{Ф—Me} \leftarrow \begin{matrix} N \\ ||| \\ N \end{matrix} \xrightarrow{[H]} NH_3,$$

где Ф — Me — металлсодержащий фермент.

В этом направлении, т. е. в направлении поиска таких металлоорганических систем, которые реагировали бы со свободным азотом с последующим выделением аммиака, с начала 1960-х годов ведутся работы как зарубежных, так и наших ученых. Особенно интересные результаты были получены в исследованиях члена-корреспондента АН СССР М. Е. Вольпина и профессора А. Е. Шилова. Например, М. Е. Вольпиным с сотрудниками на системах типа

$$MeCl_n + C_2H_5MgBr, \text{ где Me, — Cr, Mo, W, Fe, Ti},$$

были получены следующие количества аммиака в молях на 1 *моль* соли: 0,17, 0,08, 0,15, 0,09 и 0,10. А на системе $(\pi C_2H_5)_2TiCl_2 + C_2H_5MgBr$ — даже 0,67 *моль*.

Заслуживают пристального внимания последние работы А. Е. Шилова с сотрудниками, в которых большую роль играют ванадиевые комплексы. Скорость фиксации азота такими комплексами не меньше, чем в азотобактериях. Азот в этом процессе связывается в виде гидразина. Суммарно реакция протекает следующим образом:

$$(OH)_2V \ldots N \vdots\vdots\vdots N \ldots V(OH)_2 + (OH)_2V \ldots$$
$$\ldots V(OH)_2 + 4H_2O \rightarrow H_2N - NH_2 + 4V(OH)_3$$

Академик Н. Н. Семенов пишет по этому поводу: «Такой процесс, по-видимому, будет имитировать процесс в живом организме (азотбактеры). Но насколько же он будет проще! Уже на сегодняшнем этапе видно, что такую невероятно сложную реакцию можно проводить просто и легко. Здесь уже не требуется сложных ферментов, они заменены активной группой ферментов—ионами ванадия»[1].

Еще ранее Н. Н. Семенов писал: «Химическая наука пытается осуществить простые синтезы, используя биологические принципы. Например, мы ищем катализаторы, которые бы позволили нам просто и легко связывать азот атмосферы в его соединения...»[2].

---

[1] «Наука и жизнь», 1972, № 1, стр. 29.
[2] «Наука и жизнь», 1968, № 3, стр. 4.

Мы видим, что наука не стоит на месте. То, что несколько лет назад казалось проблематичным, сегодня становится действительностью. Конечно, подобные исследования очень сложны, они требуют тонкого понимания природных процессов, особой тщательности опытов. Но постоянным качеством настоящего ученого всегда было дерзание, а когда это дерзание опирается на замечательные достижения науки и техники, то оно должно привести к успеху.

И. К. Малина

СИНТЕЗ АММИАКА

Бесчисленное множество химических реакций осуществил человек в лаборатории и промышленности, но небольшое химическое уравнение:

$$N_2 + 3H_2 = 2NH_3$$

занимает особое место в этом бесконечном ряду.

В 1913 г. впервые был получен в промышленном масштабе аммиак каталитическим синтезом из азота и водорода. Так была решена важнейшая проблема: проблема связывания азота, которую уже давно пытались разрешить многие ученые из разных стран. Ее решение давало возможность получить азот в связанном состоянии, в виде аммиака NH_3, который переводился в аммонийные соли, или каталитическим окислением в азотную кислоту и ее соли. А уже из этих продуктов можно было неограниченно получать всевозможные азотсодержащие вещества, которые так необходимы буквально во всех отраслях народного хозяйства.

Примерно в одно и то же время (1775—1780) были проведены первые опыты по связыванию свободного азота атмосферы. В 1775 г. шведский ученый К. Шееле открыл реакцию связывания свободного азота в цианид:

$$Na_2CO_3 + 4C + N_2 = 2NaCN + 3CO$$

На основании этой реакции впоследствии, в 1895 г., был разработан А. Франком и Н. Каро цианамидный метод связывания свободного азота:

$$CaC_2 + N_2 \rightarrow CaCN_2 + C$$

Он получил довольно широкое распространение, но сопровождался затратами больших количеств электроэнергии и поэтому почти сошел на нет.

Параллельно этому способу связывания свободного азота английскими учеными Д. Пристли и Г. Кавендишем была открыта реак-

ция азота с кислородом при сильных электрических разрядах с образованием оксида азота:

$$N_2 + O_2 = 2NO$$

Этот способ получил название дугового и нашел некоторое распространение с начала XX в. Но уже к 1925 г. его перестали применять из-за чрезвычайной невыгодности: в нем потреблялись колоссальные количества энергии, но основная часть затрачиваемой энергии расходовалась впустую.

Потребности же в азотных соединениях возрастали. Поэтому крайне необходим был такой способ связывания свободного азота, имевшегося в неограниченных количествах в атмосфере, который мог бы удовлетворить потребности человеческого общества в соединениях азота и был бы энергетически выгодным.

Попытки синтеза аммиака из азота и водорода предпринимались многими учеными, начиная с конца XVIII в., после того, как в 1784 г. крупнейший французский ученый К. Бертолле установил его состав (до этого считали, что в состав аммиака входит так же и кислород).

Ф. Габер, автор каталитического синтеза аммиака, так говорил впоследствии о сложившемся положении:

«Потребность в новых источниках азота обнаружилась в конце XIX в. С середины XIX в. использовалась чилийская селитра, но к концу века стало ясно, что при дальнейшем возрастании потребностей в сравнении с имеющимися запасами, к середине XX в. запасы будут исчерпаны, если химия не найдет выхода из положения.

Химическая постановка вопроса была не нова. Когда начали перегонять каменный уголь, среди продуктов перегонки натолкнулись на аммиак, который в форме сульфата аммония нашел затем применение в сельском хозяйстве. Если в 1870 г. аммиак был бесполезным побочным продуктом газового производства, то в 1900 г. он становится высокоценным продуктом коксовальной промышленности, и коксовальные печи начинают снабжаться установками для его утилизации. Его получение из каменного угля было изучено и выход повышен, но на этом пути не могло быть полного спасения. При содержании азота в угле, равном 1%, нельзя было перерабатывать каменный уголь ради одного аммиака.

Было рассчитано, что потребность в связанном азоте, равная в начале XX в. 100 тыс. *т* в год, скоро поднимется до 1 млн. *т*. Такой спрос мог быть удовлетворен только из одного источника: из огромного запаса элементарного азота, который представляет наша атмосфера, посредством связывания с другим, широко распространенным химическим элементом. Исходным продуктом, таким образом, является атмосферный азот; конечным продуктом должны быть селитра или аммиак, требуемые в качестве удобрения.

Задача свелась к тому, чтобы связать азот или с кислородом или с водородом»[1].

---

[1] Ф. Габер. Пять речей по химии. М., Госвоениздат, 1924, стр. 17—18.

Но все эти попытки оставались безуспешными. Синтез аммиака был осуществлен лишь в начале XX в. Для этого имелись причины. во-первых, во всех предшествующих работах был накоплен опыт в этой области: во-вторых, к началу XX в. резко увеличилась потребность в азотистых веществах со стороны почти всех отраслей экономики, а особенно для производства взрывчатых веществ в связи с войнами. И, наконец, огромную роль сыграли успехи физической химии. Особенно это относится к учению о химическом равновесии, развитию которого способствовали работы Р. Клаузиуса и А. Вильямсона, Я. Вант-Гоффа и А. Ле-Шателье. В 1884 г. Я. Вант-Гофф установил зависимость подвижного равновесия от изменения температуры: каждое равновесие между двумя различными состояниями вещества (системами) смещается при понижении температуры в сторону той из двух систем, при образовании которой выделяется теплота. А. Ле-Шателье распространил этот принцип на изменение концентрации веществ, на изменение давления и т. д. В 1888 г. А. Ле-Шателье, изучая влияние давления на химические реакции, сформулировал ставший потом известным принцип. По этому принципу всякая физико-химическая система стремится сохранить состояние равновесия и на все процессы, действующие на нее извне, отвечает такими процессами изнутри системы, которые стремятся уничтожить это внешнее воздействие. Отныне можно было предвидеть направление любого химического процесса.

Таким образом, основываясь на закономерностях, установленных Я. Вант-Гоффом, и в особенности А. Ле-Шателье, можно было правильно определить оптимальные термодинамические условия проведения химического процесса, т. е. при каком давлении и температурах лучше всего проводить тот или иной химический процесс.

Это было очень важным для осуществления многих химических реакций в промышленности, и в первую очередь синтеза аммиака, явившимся первым промышленным процессом, на котором апробировались теоретические положения еще молодой тогда науки — физической химии.

По уравнению реакции:

$$N_2 + 3H_2 \rightleftharpoons 2NH_3$$

видно, что она проходит с резким уменьшением объема (в 2 раза). Следовательно, по принципу Ле-Шателье для проведения этого процесса необходимо высокое давление.

Далее, эта реакция экзотермична, следовательно, выход аммиака будет тем больше, чем ниже температура. Отсюда становится ясным, в каком направлении должен был вестись поиск оптимальных условий синтеза аммиака. Ф. Габер так говорил о значении физической химии и роли А. Ле-Шателье, правда, несколько умаляя роль последнего:

«Синтез аммиака из элементов — это процесс, принадлежащий классической физической химии. Мысль об обратимости процесса диссоциации аммиака имели уже Девилль, Рамзай и Юнг. Ле-Ша-

телье уже в 1901 г. исследовал влияние температуры и давления на положение равновесия. Неудача первых попыток синтеза, однако, побудила его оставить исследование вопроса и относящиеся сюда соображения были им лишь изложены во французском патенте. Я узнал об этом лишь значительно позже того, как сам пришел к успешному окончанию моей работы.

Значение найденного решения задачи состоит в том, что при нем не приходится вступать в область очень высоких температур и что поэтому расход угля по отношению к выходу аммиака значительно меньше, чем в других способах»[1].

В начале XX в. и начались усиленные исследования ученых, особенно в Германии, где их проводили известнейшие ученые Вальтер Нернст и Фриц Габер. Они были крупными физико-химиками, термодинамиками (известен третий закон термодинамики Нернста, так называемая «тепловая» теорема). Исследования реакции азота с водородом под давлением были для них не случайны, так как эта реакция давала богатейший материал для изучения термодинамических законов. Кроме того, нельзя забывать, что в начале XX в. Германия готовилась к войне; надо учитывать и потребности развивающегося сельского хозяйства. Поэтому в Германии особенно остро ставилась проблема связывания свободного азота, и она была решена именно в этой стране. Значение же работ ученых других стран, и в частности Франции, также велико, так как без открытий А. Ле-Шателье, например, было бы гораздо труднее решить задачу соединения азота с водородом. Поэтому хотя каталитический синтез аммиака и родился в Германии, но, по сути дела, этот способ связывания азота интернационален. Это очень важно.

Непосредственным же создателем процесса каталитического синтеза аммиака, который потом можно было осуществить в промышленности, стал Фриц Габер. Он проводил исследования сначала в Карлсруэ, а потом в Берлине и посвятил синтезу аммиака значительную часть своей жизни.

Работы Ф. Габера по синтезу аммиака начались в 1904 г. В период 1907—1909 гг. он сконструировал специальный маленький контактный аппарат, где применил повышенное давление; был подобран также осмиевый катализатор. Разработанный процесс был рекомендован для промышленного производства аммиака. Произошло это так. Руководители Баденского анилинового и содового завода еще не могли предугадать, что опыты Ф. Габера имели большое промышленное значение. 2 июля 1909 г. Ф. Габер демонстрировал свои опыты по синтезу аммиака представителям этого завода К. Бошу и А. Митташу. Но опыт сначала не удавался, и К. Бош уехал. После полудня опыты были начаты снова, и аммиак был получен. А. Митташ, единственный представитель Баденского анилинового и содового завода, решился приобрести Ф. Габеру право на патентование и рекомендовать этот процесс в производство.

---

[1] Ф. Габер. Пять речей по химии. М., Госвоениздат, 1924, стр. 21.

Хотя работы по синтезу аммиака и были переданы в производство, но техническое осуществление этого процесса на заводе встретило еще очень много трудностей. Тем не менее в начале 1910 г. Ф. Габер уже мог с правом сказать, что «отныне открыта дорога развитию новой индустрии».

На основе маленького контактного аппарата, применяемого Ф. Габером, К. Бош разработал оригинальный контактный аппарат для промышленных условий. Всеми работами по внедрению синтеза аммиака в промышленность руководил К. Бош. Эти работы начались в октябре 1910 г., а в начале 1911 г. производство аммиака на опытной установке стало уже регулярным. За весь 1911 год количество полученного аммиака достигло 11 000 *кг*. В течение 1912 г. размер контактного аппарата (или печи) постепенно вырос до 4 *м* в длину и вместимостью до 30 *кг* контактной массы (катализатора).

Поскольку в тех термодинамических условиях, при которых положение химического равновесия наиболее благоприятствует выходу аммиака, азот и водород вступают в реакцию только в присутствии катализатора, то проблема поиска лучших катализаторов для синтеза аммиака с самого начала его промышленного становления имела первостепенное значение.

Катализаторами для синтеза аммиака занималась группа сотрудников во главе с А. Митташем. Они рекомендовали железные катализаторы с добавками различных оксидов. Лучшим катализатором оказался железный катализатор с добавками оксидов алюминия и калия:

$$Fe + Al_2O_3 + K_2O$$

Он является основой и современных катализаторов синтеза аммиака.

Одновременно с работой опытно-промышленной установки началось строительство первого в мире завода каталитического синтеза аммиака в г. Оппау. 9 сентября 1913 г. завод начал работать. К 24 октября 1913 г. ежедневная продукция завода превысила 10 *т*.

Уже в следующем, 1914 г., началось строительство второй очереди завода. Продукция аммиака к концу 1915 г. достигла 100 *т* в месяц, к середине 1916 г. — 200 *т* в месяц, а к концу 1917 г. — свыше 7000 *т* в месяц. Так произошло становление одного из самых важнейших процессов химической промышленности.

В дальнейшем в других странах также возникли свои способы синтеза аммиака, но они принципиально не имели отличия от способа Габера-Боша. Они отличались величиной применяемого давления, особенностями аппаратуры, способами очистки азотоводородной смеси (что является очень важным), разновидностями катализаторов, но главное — высокое давление и циркуляционный характер процесса — сохранились везде. (Сравните данные таблицы.)

Таблица 2

Основные промышленные способы синтеза аммиака

Автор	Год	Применяемое давление (*атм*)	Температура (°C)
Ф. Габер—К. Бош	1908—1913	200	500
Ж. Клод	1920	1000	500
Н. Казале	1920	700—800	500
Г. Фаузер	1921	300	500
«Nitrogen»	1924—1925	300	500
Мон-Сени	1925	90—150	400

За разработку научных основ процесса синтеза аммиака и за промышленное оформление его Ф. Габеру и К. Бошу в 1918 г. была присуждена Нобелевская премия. При получении премии 2 июня 1920 г. в Стокгольме Ф. Габер, как это полагается всем лауреатам Нобелевской премии, произнес речь, фрагменты которой приводятся здесь. Интересно знать, как сам ученый расценивал значение синтеза аммиака.

«Столь высокая премия обязывает охарактеризовать то положение, которое занимает данный процесс в науке, и изложить путь, который к нему привел. Речь идет о химическом превращении самого простого вида. Газообразный азот образует с газообразным водородом в простом объемном отношении газообразный аммиак. Все три вещества хорошо известны в химии в продолжение более века. Каждое из них во второй половине XIX в. было многократно изучено при самых разнообразных условиях. Если при этом столетие прошло, прежде чем удалось найти способ получения аммиака из элементов, то причина заключается в том, что для того, чтобы заставить азот и водород в значительной мере войти в соединение, нужны необычные средства, создание точно определенных условий работы и разработка термодинамических основ процесса.

Особенное значение имело то обстоятельство, что прежним исследователям не удавалось проследить с достоверностью взаимодействие азота и водорода с образованием хотя бы малейших следов аммиака. Вследствие этого возникло предубеждение, что получение аммиака этим путем вообще невозможно, и это предубеждение было сильно распространено в науке. Такое предубеждение создает мнимые затруднения, которые препятствуют делу сильнее, чем ясно осознанные действительные трудности.

Интерес специалистов к процессу образования аммиака из элементов основан на том, что при этом получается простой результат с помощью необычных средств. Интерес широких кругов объясняется тем, что синтез аммиака, осуществленный в крупном масштабе, представляет собой действительный путь к удовлетворению важных народнохозяйственных нужд. Эта практическая польза не была предвзятой целью моих работ. Я не сомневался в том, что моя

лабораторная работа даст не более, чем научное выяснение основ и разработку опытных методов, и что к этим результатам должно быть еще очень много приложено, чтобы обеспечить хозяйственное достижение в промышленном масштабе.

Однако, с другой стороны, мне было бы трудно с такой глубиной изучать данный вопрос, если бы я не был убежден в хозяйственной необходимости химического успеха в этой области ...»[1].

Далее Ф. Габер так оценивает решение им и другими немецкими исследователями проблемы связывания азота путем каталитического синтеза аммиака:

«Это решение вполне достаточно для того, чтобы вместе с другими процессами связывания азота освободить нас от заботы, которая 20 лет тому назад создала опасность истощения естественных залежей селитры.

Быть может, решение это не окончательное. Существование азотных бактерий показывает нам, что природа, в ее утонченных формах биологической химии, знает и осуществляет другие возможности, которые она сначала скрывает от нашего взора.

Пока нам приходится довольствоваться тем, что человечеству открываются новые богатства из возможности щедро удобрять его поля... Химическая промышленность приходит на помощь сельскому хозяину, превращающему мирным трудом камни в хлебы»[2].

Каталитический синтез аммиака как способ связывания свободного азота занял прочные позиции в мировой химической промышленности. Он вытеснил все остальные способы. Начиная с 1914 г. производство аммиака из азота и водорода во всем мире возросло с 11 тыс. *т* до 18 млн. 775 тыс. *т* в 1965 г. В 1965 г. во всех странах мира работало 302 завода синтетического аммиака и строилось еще 48 заводов.

В Советском Союзе первый завод синтетического аммиака был построен в 1928 г. в Чернореченске. Затем в 1932 г. был построен завод в Березниках и в 1933 г — в Новомосковске.

Потом были построены многие другие. Выпуск аммиака все время увеличивается. Так, в 1960—1970 гг. количество полученного аммиака увеличилось с 1 млн. 384 тыс. *т* до 7 млн. 638 тыс. *т* в год. Одним из самых мощных заводов по производству синтетического аммиака является в настоящее время комбинат в Невинномысске.

Азотная промышленность СССР прочно занимает второе место в мире.

Очень важным для успешного проведения синтеза аммиака является правильный подбор катализаторов для этой реакции. При синтезе аммиака применяются смешанные катализаторы. В нашей стране поиск смешанных катализаторов синтеза аммиака проводится под руководством С. С. Лачинова. Катализаторы, найденные

---

[1] Ф. Габер. Пять речей по химии. М., Госвоениздат, 1924, стр. 17.
[2] Там же, стр. 40—41.

им и его сотрудниками, являются одними из лучших. С 1967 г. введен стандартный катализатор следующего состава:

Основные компоненты	Мас. %	Примеси	Мас. % (не более)
FeO	29—36	SO_3	0,15
K_2O	0,7—1,0	P_2O_5	0,02
Al_2O_3	3—4	CuO	0,1
CaO	2—3	NiO	0,5
MgO	до 0,7		
SiO_2	до 0,7		

Очень большое значение для правильного проведения процесса синтеза аммиака в промышленности имели и имеют исследования кинетики этой реакции, т. е. определение зависимости скорости реакции от концентрации реагирующих веществ, или в применении к реакциям между газами от парциальных давлений реагирующих газов в газовой реакционной смеси. В СССР важные работы в этом направлении проводились и проводятся М. И. Темкиным с сотрудниками. Еще в 1938 г. М. И. Темкиным и В. М. Пыжевым было

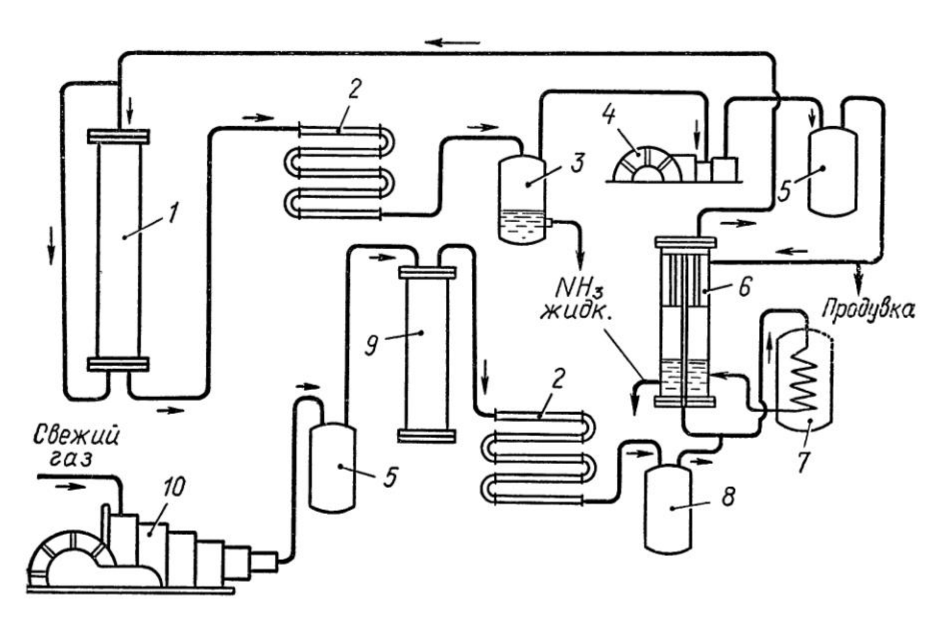


Рис. 6. Схема установки синтеза аммиака под давлением 300 атм:

1 — колонна синтеза аммиака; 2 — холодильник; 3 — сепаратор; 4 — циркуляционный насос; 5 — маслоотделитель; 6 — конденсационная колонна; 7 — испаритель; 8 — водоотделитель, 9 — колонна предкатализа; 10 — компрессор.

установлено кинетическое уравнение реакции синтеза аммиака, которое получило признание во всем мире:

$$v = k_1 \frac{p_{N_2} p_{H_2}^{1,5}}{p_{NH_3}}$$

где P_{NH_3}, P_{H_2}, P_{N_2} — парциальные давления компонентов и продукта реакции;

k_1 — константа скорости прямой реакции;

v — скорость реакции.

Промышленные системы синтеза аммиака в зависимости от применяемого давления азотоводородной смеси подразделяются на:

1. Установки, работающие при низких давлениях (100—200 *ат*).
2. Системы, работающие при средних давлениях (280—350 *ат*).
3. Системы, работающие при высоких давлениях (450—1000 *ат*).

Установки, работающие при давлении — 100 *ат*, вследствие их сложности и малой экономичности,редко применяются в промышленности. При давлении 200 *ат* во всем мире работает всего около десятка заводов. В этих системах сжатие азотоводородной смеси обычно производится турбокомпрессорами.

Системы, работающие при среднем давлении широко распространены как в Советском Союзе, так и за рубежом. На рисунке 6 показана схема одной из установок среднего давления, работающей при 300 *ат*. Свежая азотоводородная смесь поступает из компрессора *10* в маслоотделитель *5*, затем в колонну предкатализа *9* (для удаления следов оксида углерода (II) и кислорода). Затем азотоводородная смесь охлаждается в водяном холодильнике *2*, проходит водоотделитель *8* и смешивается с циркулирующей азотоводородо-аммиачной смесью перед входом в испаритель 7, где она охлаждается до —5 °С.

Далее газовая смесь поступает в нижнюю часть конденсационной колонны *6*, где из смеси выделяется аммиак. Циркуляционная смесь, нагретая до 30 °С в трубках темплообменника, по выходе из конденсационной колонны поступает в колонну синтеза аммиака *1* при содержании 3—5% NH_3, оставшегося в газе после его охлаждения. Основной поток газа в колонне *1* движется по кольцевому зазору между катализаторной коробкой и внутренней стенкой корпуса. Затем он проходит между внешней стенкой теплообменника и внутренней стенкой корпуса колонны и поступает в межтрубное пространство теплообменника колонны, где смешивается со вторым потоком газа (байпасный газ), и, пройдя центральную трубу катализаторной коробки, входит сверху во внутренние трубки. Далее газ движется в кольцевом зазоре между внутренней и внешней трубкой Фильда снизу вверх и поступает в зону катализа (рис. 7).

На выходе из слоя катализатора азотоводородо-аммиачная смесь при 500 °С содержит 14—16% NH_3. Покидая зону катализа, она проходит трубки теплообменника колонны, где отдает свое тепло газу, поступающему на катализатор, и удаляется из колонны при температуре 180—200 °С.

Затем газовая смесь направляется в водяной конденсатор *2* (рис. 6), где охлаждается до 35°С, и поступает в сепаратор *3*. Здесь из газа выделяется до 60% образовавшегося в колонне аммиака. Из сепаратора газовая смесь передается в циркуляционный компрессор *4*, где давление смеси повышается до ее рабочего давления. Пройдя далее маслоотделитель *5*, газовая смесь поступает в межтрубное пространство конденсационной колонны *6*. По выходе из этой колонны газ соединяется по пути со свежим газом, и цикл повторяется.

Жидкий аммиак из первичного сепаратора *3* и конденсационной колонны *6* отправляют на склад.

На рисунке 8 изображена схема установки, работающей под давлением 450 *ат*. Азотоводородная смесь, сжатая до 450 *ат*, поступает в угольный фильтр *1* и далее смешивается с циркуляционным газом перед колонной синтеза *4*.

Смесь циркуляционного и входящего в систему газа, имеющая температуру 35 °С, через штуцер в верхней крышке входит в колонну *4* и движется вначале по кольцевой щели вдоль корпуса колонны, нагреваясь здесь до 50 °С.

Далее смесь направляется в трубки теплообменника, где температура газа повышается до 280—350 °С. Затем газ проходит центральную трубку, в которой находится электронагреватель, и при 425 °С поступает на катализатор.

В этой схеме используется колонна с полочной насадкой, рас-

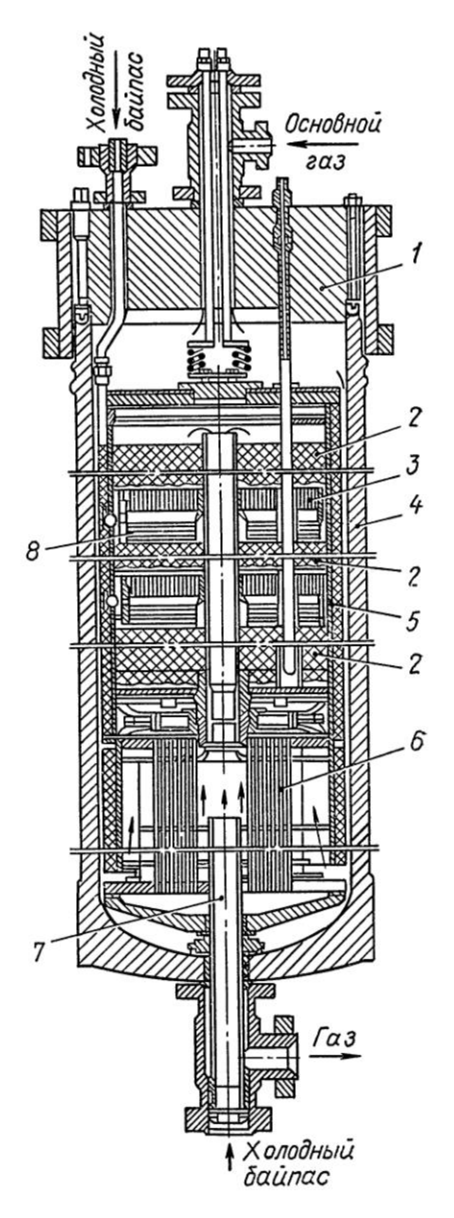


Рис. 7. Схема колонны синтеза аммиака с полочной насадкой:

1 — крышка; 2 — полки с катализатором; 3 — трубная решетка; 4 — корпус; 5 — катализаторная коробка; 6 — теплообменник; 7 — центральная труба; 8 — смесительное устройство.

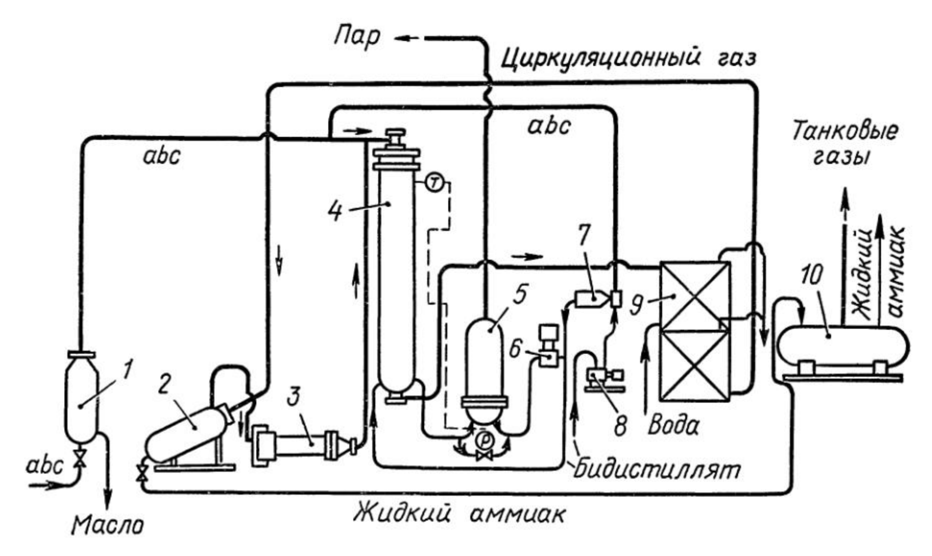


Рис. 8. Схема установки синтеза аммиака под давлением 450 атм:

1 — угольный фильтр; 2 — сепаратор; 3 — центробежный циркуляционный компрессор; 4 — колонна синтеза; 5 — паровой котел-испаритель, 6 — центробежный насос высокого давления; 7 — уравнительный сосуд, 8 — насос дополнительного питания; 9 — водяной конденсатор; 10 — сборник жидкого аммиака.
abc — азотоводородная смесь; Т — измеритель температуры; Р — измеритель давления.

считанной на использование тепла реакции синтеза аммиака. Под каждой полкой размещены змеевики, в которых циркулирует вода, имеющая температуру 230—330 °С. По выходе из каждого слоя катализатора (полки) газ охлаждается с 520 до 425 °С благодаря теплообмену с водой, циркулирующей в змеевиках.

Затем газ поступает в теплообменники, где нагревает холодную газовую смесь, и при 100 °С выходит из колонны. Далее газ в конденсаторе *9* охлаждается водой до 35 °С; при этом из газа конденсируется аммиак. Из конденсатора газ направляется в сепаратор *2* для отделения жидкого аммиака. Конденсирующийся аммиак передается затем в сборник *10*.

Технология производства аммиака из азота и водорода постоянно совершенствуется. В последнее время применяются: 1) конверсия природного газа в трубчатых печах под давлением 30—40 *ат* для получения водорода; 2) создание и внедрение в промышленность низкотемпературных катализаторов; 3) использование тепла химических реакций аммиачного производства.

В. П. Мельников

АЗОТНАЯ КИСЛОТА И ЕЕ БОЛЬШОЕ СЕМЕЙСТВО

Что было бы, если бы мы не знали современного способа получения азотной кислоты? Вряд ли кто из нас серьезно задумывался над таким вопросом. Однако совсем недавно, в конце XIX в., многие ученые выступили с тревожными заявлениями о нависшей над человечеством угрозе гибели от голода, к которой может привести истощение природных запасов азотных соединений. Ведь азот является основой аминокислот, а следовательно, и белков, служащих главным «строительным материалом» любого живого организма. Но над каждым гектаром земной поверхности в атмосфере находится 80 тыс. *т* азота! Воздух на 79% состоит из него. Нелепым может показаться утверждение, что нам грозят какие-либо неприятности из-за недостатка азота. Вся беда в том, что практически все живое, за исключением небольшой группы бактерий, способно усваивать азот лишь в связанном виде и не может восполнять недостаток в нем за счет атмосферного азота.

Уже очень давно люди заметили, что внесение в почву некоторых минеральных веществ — селитр — заметно повышает урожаи. Длительное время интенсивно разрабатывались богатейшие залежи натриевой селитры в Чили и немногие другие. Однако в конце XIX в. появились предсказания ученых о скором их истощении. Поэтому в качестве одной из насущнейших задач встала проблема получения азотной кислоты в больших количествах, ведь селитры — это соли азотной кислоты.

Азотная кислота известна с глубокой древности. Еще в сочинениях полулегендарного алхимика Джабира ибн-Хайяна или, как его называли в Европе, Гебера (IX—X вв.) описан способ ее получения нагреванием селитры с железным купоросом и квасцами. В 1650 г. И. Р. Глаубер предложил получать азотную кислоту перегонкой селитры с серной кислотой. Этот метод очень подробно описал Жюль Верн в «Таинственном острове». Метод получил широкое распространение после того, как серная кислота стала доступной по цене, т. е. в начале XIX в., однако ограниченность запасов природной селитры ставила жесткие рамки. Необходимо было научиться использовать дешевое и доступное сырье — воздух.

Для того чтобы получить азотную кислоту, достаточно растворить оксид азота (IV) в воде:

$$3NO_2 + H_2O \rightleftharpoons 2HNO_3 + NO + Q$$

Следовательно, если удастся окислить атмосферный азот до оксида азота (IV) кислородом воздуха, проблема получения азотной кислоты будет решена. Но азот мало склонен к вступлению в химические реакции. Правда, при некоторых условиях азот окисляется непосредственно в воздухе. Давно уже было отмечено, что некоторое ко-

личество азотной кислоты содержится в дождевой воде после грозы. В 1781 г. английский ученый Генри Кавендиш доказал, что при электрическом разряде в воздухе образуются оксиды азота. Однако в то время это открытие не нашло применения из-за отсутствия подходящих источников электроэнергии. Реальная возможность его использования появилась лишь в конце XIX в., после пуска первых гидроэлектростанций. В 1903 г. завод для связывания атмосферного азота в пламени электрической дуги начал действовать в Норвегии. Однако производительность таких предприятий была небольшой, а стоимость продукции высокой. Тем не менее дуговой метод связывания азота получил некоторое распространение и перестал применяться лишь в 30-е годы.

Химики начали искать другое соединение, в которое можно было бы связать азот. Внимание ученых привлек аммиак. Однако и этот синтез был трудной теоретической и технической задачей. Лишь в самом начале XX в. ее смогли решить немецкие исследователи Ф. Габер и К. Бош. Опираясь на принцип Ле-Шателье и разработав активные катализаторы процесса, они создали циркуляционную схему синтеза аммиака под давлением. В 1913 г. в Германии заработала первая промышленная установка по схеме Габера-Боша[1]. Дальнейшая переработка полученного аммиака в азотную кислоту представляла уже меньшие трудности. О возможности окисления его до оксидов азота на платиновом катализаторе сообщил еще Ф. Кюльман в 1839 г. На этом принципе и основан предложенный В. Оствальдом в 1902 г. контактный аппарат для окисления аммиака.

В России огромную теоретическую и экспериментальную работу по созданию отечественного производства азотной кислоты окислением аммиака осуществил И. И. Андреев (1880—1919). Он первый предложил использовать платину для катализатора в виде сеток, что позволило упростить конструкцию и увеличить производительность контактных аппаратов. Под руководством И. И. Андреева был разработан проект азотнокислотного завода, который построили в Донецке (1916 — 1917). По технико-экономическим показателям этот завод значительно превосходил соответствующие зарубежные предприятия.

Современная промышленность выпускает азотную кислоту в двух видах: разбавленную (менее 90% HNO_3) и концентрированную (96—98% HNO_3). Производство разбавленной азотной кислоты состоит из черырех основных стадий: 1) получение синтетического аммиака; 2) окисление его до оксида азота (II); 3) окисление оксида азота (II) в оксид азота (IV); 4) поглощение (абсорбция) оксида азота (IV).

Синтез аммиака осуществляется в колоннах синтеза. Применение катализаторов позволяет проводить процесс при температуре около 500° С. В качестве катализаторов можно использовать хром,

---

[1] См. статью «Синтез аммиака».

1 2 3 4 5 6 7 8 9 10 Å



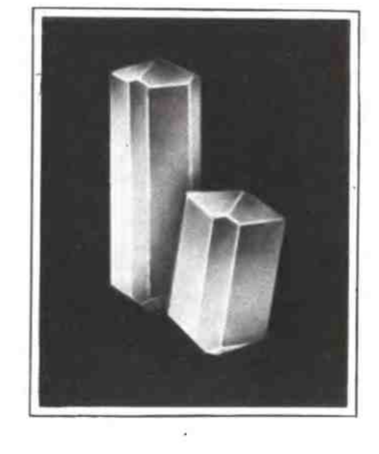
Кислород

H_2O

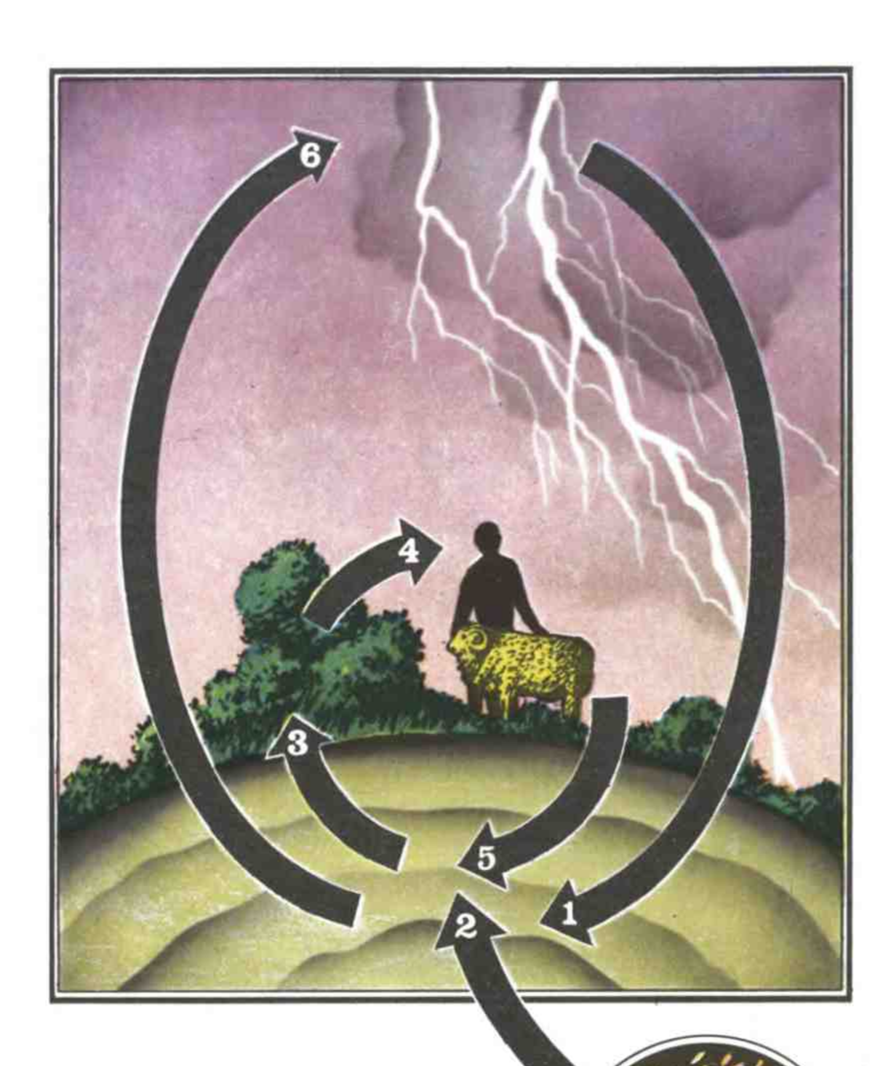
Натрий

Кремний

Алюминий



1. Часть структуры натролита и вид его кристаллов.



11. Схема круговорота азота в природе:

1 — образовавшиеся во время грозы оксиды азота попадают в почву; 2 — фиксация азота в почве с помощью бактерий; 3 — усвоение аммиака растениями; 4 — поступление азотсодержащих веществ в организм человека и животных; 5 — выделение азота из организма человека и животных; 6 — выделение элементарного азота в атмосферу.

железо, марганец, серебро и т. д. Чаще всего применяют железный катализатор. Процесс идет при давлении 200—1000 *атм*.

Полученный аммиак смешивают с воздухом (или кислородом) и направляют в контактный аппарат, где происходит окисление аммиака до оксида азота (II). Процесс идет при температуре около 850° С и может осуществляться при атмосферном или повышенном давлении. При этом возможны три основные реакции:

$$4NH_3 + 5O_2 \rightleftarrows 4NO + 6H_2O + Q$$

$$4NH_3 + 4O_2 \rightleftarrows 2N_2O + 6H_2O + Q$$

$$4NH_3 + 3O_2 \rightleftarrows 2N_2 + 6H_2O + Q$$

Равновесие во всех реакциях сдвинуто вправо, однако скорость последней намного выше остальных. Для того, чтобы избирательно увеличить скорость основной (первой) реакции, также используют катализатор, обычно платину или ее сплав с родием. В отходящих нитрозных газах содержится 10—11% оксида азота (II) и избыток кислорода.

На следующей стадии оксид азота (II) окисляют до оксида азота (IV). Чаще процесс проводят при повышенном давлении. Особенность этой реакции в том, что ее скорость резко возрастает с понижением температуры, поэтому нитрозные газы достаточно пропустить через холодильники, чтобы почти полностью окислить содержащийся в них оксид азота (II). Тепло отходящих газов обычно используют для получения пара.

Полученный оксид азота (IV) поглощают водой или разбавленной азотной кислотой в абсорбционных колоннах, работающих под атмосферным или повышенным давлением. Готовым продуктом является кислота с концентрацией 64—68% HNO_3.

Концентрированная кислота может быть получена перегонкой разбавленной азотной кислоты с концентрированной серной кислотой или прямым окислением аммиака техническим кислородом под давлением.

Таким образом, классический метод получения азотной кислоты многостадиен, сложен, требует большого количества оборудования и больших трудовых затрат. В связи с этим до сих пор продолжаются поиски иных методов связывания азота. В последнее время в СССР и других развитых странах ведутся интенсивные работы по прямому окислению атмосферного азота в плазменных реакторах (плазмотронах) в потоке низкотемпературной плазмы. Использование плазмы позволяет непосредственно воздействовать на вещества электрической энергией при температурах порядка нескольких тысяч градусов. Плазменные установки компактны, для их обслуживания нужен небольшой штат. Исследования показывают перспективность их применения в химической технологии. Однако затраты энергии на этих установках пока выше, чем при аммиачном методе.

Есть сведения о получении оксида азота (II) путем облучения смеси воздуха и кислорода в ядерных реакторах. Себестоимость полученного этим способом продукта пока тоже слишком высока, а, кроме того, возникает проблема очистки полученного газа от радиоактивных примесей.

Создание мощного азотнокислотного производства во многом определило бурный расцвет химической промышленности. Ведь азотные удобрения — отнюдь не единственная область применения связанного азота. Еще на заре истории человечества селитра использовалась для приготовления зажигательных смесей. Позже, на основе той же природной селитры, научились готовить черный порох. Обработав азотной кислотой глицерин, получили сильнейшую взрывчатку — нитроглицерин. Однако нитроглицерин опасен в обращении, поэтому стали превращать его в динамит, который более безопасен. Для получения динамита достаточно пропитать нитроглицерином какое-нибудь пористое вещество, например, древесную муку. Нитрованием клетчатки (целлюлозы) получили пироксилин, из которого, в свою очередь, можно изготовить бездымный порох. Из азотной кислоты и фенола был получен мелинит, или пикриновая кислота (тринитрофенол). И, наконец, основное взрывчатое вещество времен второй мировой войны — тротил, или тол (тринитротолуол). Эти «военные» наклонности нитросоединений объясняются тем, что они очень богаты кислородом и легко его отдают; происходит мгновенная реакция окисления — взрыв.

Азотная кислота и другое соединение азота — гидразин — находят широкое применение в качестве компонентов ракетного топлива. В частности, их использовали немецкие конструкторы для своих дальнобойных ракет «ФАУ», которыми обстреливали Лондон.

Однако азотная кислота имеет не меньшие «мирные» заслуги. На ее производстве базируется производство анилина и вся гигантская промышленность органических красителей. Азотная кислота используется в производстве некоторых полимерных материалов. Особое положение занимают соли азотной кислоты — нитраты, которые служат сырьем для получения разнообразнейших химических продуктов, имеющих важное значение в различных отраслях народного хозяйства.

Азотная кислота обладает сильнейшими окислительными свойствами и большинство солей ее может быть получено непосредственным действием HNO_3 на соответствующие металлы, оксиды, гидроксиды и карбонаты. Наиболее широко применяемые соли азотной кислоты (нитраты калия, натрия и др.) являются стойкими соединениями и при выделении их из водных растворов выпариванием не разлагаются. Значительная же часть нитратов, образованных азотной кислотой (одной из сильных кислот) и различными сравнительно слабыми основаниями, подвергается в воде гидролизу. Для его предотвращения в производстве приходится прибавлять к раствору небольшой избыток кислоты (получение нитратов свин-

ца, алюминия, ртути, висмута и др.). Некоторые слабые основания нитратов не образуют совсем.

Нитраты всех металлов и аммония обладают замечательной особенностью — все они легко растворяются в воде. Особенно хорошо растворим нитрат аммония: для растворения при комнатной температуре достаточно количества воды, равного половине его массы. Растворимость большинства нитратов растет с повышением температуры.

При нагревании многих нитратов отщепляется кислород, поэтому их часто используют в качестве окислителей. Процессы разложения нитратов протекают различно:

$$2KNO_3 \rightleftharpoons 2KNO_2 + O_2$$

$$2Pb(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2PbO + 2N_2O_4 + O_2$$

$$2AgNO_3 \rightleftharpoons 2Ag + 2NO_2 + O_2$$

$$2Hg(NO_3)_2 \rightleftharpoons 2HgO + 4NO_2 + O_2$$

Водные растворы нитратов окислительными свойствами почти не обладают. Растворенные нитраты можно восстановить лишь очень сильными восстановителями, например, водородом в момент выделения.

Область применения нитратов очень широка. В составе удобрений используют нитраты аммония, калия, натрия, кальция. Нитраты бария, стронция и свинца употребляют в пиротехнике (цветные огни), а соли аммония, калия и натрия — для производства взрывчатых веществ. Нитратами железа, меди, алюминия и хрома пользуются в текстильной промышленности как протравами при крашении тканей. Для медицинских целей применяют нитраты ртути, серебра, висмута и др. Некоторые нитраты используют в фото- и кинотехнике.

Азотная промышленность во всем мире неуклонно развивается по пути увеличения производства и совершенствования технологии. Судя по патентным данным, в течение последних пятидесяти лет разработаны и внедрены в промышленность около 150 вариантов схем производства азотной кислоты. Однако возможности дальнейшего его совершенствования еще далеко не исчерпаны. Большой вклад в развитие азотной промышленности внесли советские ученые и инженеры.

Новый этап развития азотной промышленности будет характеризоваться не только количественным ростом продукции, но и большими изменениями в технологии, улучшением технико-экономических показателей производства, широким использованием новой техники.

В. В. Синюков

ФОСФОР И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

ОТКРЫТИЕ ФОСФОРА

Гамбургский купец Генниг Бранд, надеясь поправить свои финансовые дела и избежать полного разорения, решил попытать счастья в алхимии. Он пытался найти «философский камень», который дал бы возможность превращать неблагородные металлы в золото. Г. Бранду пришла действительно счастливая мысль провести опыт с мочой. Выпарив ее почти досуха, Г. Бранд оставшееся вещество смешал с углем и песком и нагревал в реторте без доступа воздуха. В результате он получил новое вещество, которое обладало удивительным свойством — светиться в темноте.

Так в 1669 г. был открыт фосфор, играющий исключительно важную роль в живой природе.

Г. Бранд не замедлил воспользоваться необычным свойством нового вещества и стал демонстрировать светящийся фосфор знатным особам за довольно высокое вознаграждение. Все, что соприкасалось с фосфором, приобретало способность светиться. Достаточно было помазать фосфором пальцы, волосы или предметы и они вспыхивали таинственным голубовато-белым светом. Религиозно и мистически настроенные богатые люди того времени давались диву, смотря на различные махинации Бранда с этим «божественным» веществом. Он ловко использовал огромный интерес ученых и широкой публики к фосфору и стал продавать его по цене, превосходившей даже стоимость золота. Г. Бранд производил фосфор в больших количествах и держал способ его получения в строжайшей тайне. Никто из других алхимиков не мог проникнуть в его лабораторию, и посему многие из них стали лихорадочно ставить различные опыты, стремясь раскрыть секрет изготовления фосфора.

Известный немецкий химик И. Кункель (1630—1703) посоветовал своему другу—химику И. Крафту уговорить Г. Бранда продать секрет получения фосфора. И. Крафту удалось склонить первооткрывателя на эту сделку, однако новый владелец секрета получения «вечного огня» оказался корыстным человеком и, не сказав И. Кункелю ни одного слова о приобретении рецепта, стал наживать огромные суммы денег на демонстрациях фосфора публике.

Известному немецкому математику и философу Г. Лейбницу тоже удалось приобрести у Г. Бранда секрет производства фосфора.

Вскоре рецепт изготовления «холодного огня» стал известен И. Кункелю и К. Кирхмейру, а в 1680 г. секрет получения фосфора был открыт в Англии знаменитым химиком Р. Бойлем. После

смерти Р. Бойля его ученик — немец А. Ганквиц, сделав некоторые улучшения в методике получения фосфора, наладил его производство. Он снабжал фосфором научные учреждения Европы и отдельных лиц, желающих приобрести фосфор. Для расширения торговых связей А. Ганквиц посетил Голландию, Францию, Италию и Германию, заключая новые договора на продажу фосфора. В Лондоне им была основана фармацевтическая фирма, получившая широкую известность. Интересно, что А. Ганквиц, несмотря на свою длительную работу с фосфором и весьма опасные опыты с ним, дожил до восьмидесятилетнего возраста. Он пережил трех сыновей своих и всех тех, кто принимал участие в работах, относящихся к ранней истории фосфора.

Цена на фосфор со времени открытия его И. Кункелем и Р. Бойлем стала быстро падать, и в конце концов наследники первооткрывателей стали знакомить с секретом получения фосфора за 10 талеров.

ОСНОВНЫЕ ЭТАПЫ ИЗУЧЕНИЯ ФОСФОРА

В истории химии с фосфором связано много больших открытий. Однако лишь столетие спустя после открытия фосфор перешел из мира торговли и наживы в мир науки. Лишь одно событие за этот длительный период может быть отнесено к настоящей науке и связано оно с 1715 г., когда Генсинг открыл фосфор в мозговой ткани. Это послужило позднее основанием для высказывания: «Без фосфора нет мысли».

Ю. Ган в 1769 г. нашел фосфор в костях, а через два года знаменитый шведский химик К. Шееле показал, что кости состоят главным образом из фосфата кальция, и предложил способ получения фосфора из золы, образующейся при сжигании костей.

Ж. Пруст и М. Клапрот в 1788 г. доказал чрезвычайно большую распространенность в природе минералов, содержащих фосфат кальция.

В начале 70-х годов XVIII в. французский химик Антуан Лоран Лавуазье, проводя различные опыты по сжиганию фосфора и других веществ в замкнутом сосуде, убедительно доказал, что фосфор — простое тело. А воздух, по его мнению, имеет сложный состав и состоит, в первую очередь, из двух компонентов — кислорода и азота. «Таким образом, он впервые поставил на ноги всю химию, которая в своей флогистической форме стояла на голове»[1]. Так оценивал Ф. Энгельс выдающуюся роль работ А. Лавуазье в предисловии ко второму тому «Капитала».

На рубеже двух веков в 1799 г. англичанин Дондональд доказал, что соединения фосфора необходимы для нормального раз-

---

[1] Ф. Энгельс. Предисловие. В кн.: К. Маркс. Капитал, т. 2. М., Политиздат, 1969, стр. 20.

вития растительных организмов. Другой англичанин — Лауз в 1839 г. впервые получил суперфосфат — фосфорное удобрение, сыгравшее в дальнейшем исключительно важную роль в повышении урожайности сельскохозяйственных культур.

В 1848 г. австрийский химик А. Шреттер открыл аллотропическое видоизменение фосфора — красный фосфор. Этот фосфор он получил нагреванием белого фосфора до температуры около 250° С в атмосфере оксида углерода (IV). Интересно отметить, что Шреттер первый указал на возможность применения красного фосфора при изготовлении спичек. В 1855 г. на Всемирной Парижской выставке демонстрировался красный фосфор, полученный уже в заводских условиях.

В России в 1797 г. А. А. Мусин-Пушкин получил аллотропную разновидность фосфора — фиолетовый фосфор. Однако в литературе открытие фиолетового фосфора ошибочно приписывается И. Гитторфу, который, используя методику А. А. Мусина-Пушкина, получил его только в 1853 г.

Известный американский физик П. Бриджмен в 1914 г., нагревая фосфор до 200° С под давлением около $12{,}7 \cdot 10^8$ *н/м*^{2}, получил новую аллотропную модификацию — черный фосфор. Подобно красному фосфору, последний не воспламеняется на воздухе.

Потребовались, таким образом, многие десятилетия для изучения физических и химических свойств фосфора и открытия его новых аллотропных модификаций. Изучение фосфора дало возможность выяснить, какую роль он играет в жизнедеятельности растений и животных. Фосфор обнаружен буквально во всех частях зеленых растений, которые не только накапливают его для своих нужд, но и снабжают им животных. Это один из этапов круговорота фосфора в природе.

КРУГОВОРОТ ФОСФОРА В ПРИРОДЕ

Фосфор по своей важности ничуть не уступает азоту. Он участвует в великом природном круговороте веществ (см. цв. рис. III), и, не будь фосфора, растительный и животный мир был бы совсем иным. Однако фосфор встречается в природных условиях не так уж часто, и на его долю приходится лишь 0,08% массы земной коры. По распределенности он занимает тринадцатое место среди других элементов. Интересно отметить, что в теле человека на долю фосфора приходится примерно 1,16%. Из них $^2/_3$ приходится на костную ткань, около 0,25% — на мышечную и примерно 0,4% на нервную ткань.

Фосфор редко встречается в больших количествах, и в целом его следует отнести к рассеянным элементам. В свободном виде в природе он не встречается, так как легко окисляется, но содержится во многих минералах, число которых уже составляет 190. Главнейшие из них — фторапатит, гидроксилапатит, фосфорит. Несколь-

ко реже встречаются вавианит, монацит, амблигонит, трифилит и в совсем ограниченных количествах — ксенотит и торбернит.

Что касается минералов фосфора, то они делятся на первичные и вторичные. Среди первичных наиболее распространены апатиты, представляющие в основном породы магматического происхождения. Химический состав апатита — фосфат кальция, содержащий некоторое количество фторида и хлорида кальция. Именно этим определяется существование минералов фторапатита и хлорапатита. Они содержат от 5 до 36% P_2O_5. Обычно эти минералы в большинстве случаев встречаются в зоне магмы, но нередко они обнаруживаются в местах, где изверженные породы соприкасаются с осадочными. Из всех известных месторождений фосфатов наиболее значительные имеются в Норвегии и Бразилии. Крупное отечественное месторождение апатитов открыто академиком А. Е. Ферсманом в Хибинах в 1925 г. «Апатит в основном — соединение фосфорной кислоты и кальция, — писал А. Е. Ферсман. — Внешний вид этого минерала так разнообразен и странен, что старые минералоги назвали его апатитом, что значит по-гречески «обманщик». То это прозрачные кристаллики, до мелочей напоминающие берилл или даже кварц, то это плотные массы, не отличимые от простого известняка, то это радиально-лучистые шары, то порода зернистая и блестящая, как крупнозернистый мрамор»[1].

Аппатиты под действием различных почвенных кислот, жизнедеятельности бактерий и процессов выветривания, вымывания вовлекаются в биохимический круговорот и легко усваиваются растениями. Следует отметить, что фосфор усваивается только из растворенных солей фосфорной кислоты. Однако они частично вымываются из почвы, а большое количество фосфора уносится вместе с урожаем. Все это приводит к постепенному истощению почвы. При внесении в почву фосфорных удобрений увеличивается урожайность.

Несмотря на значительные потребности в фосфорных удобрениях, особых опасений, связанных с истощением запасов сырья для их производства, по всей видимости, нет. Эти удобрения могут быть получены при комплексной переработке минерального сырья, донных морских отложений и различных геологических пород, богатых фосфором.

При разложении богатых фосфором соединений органического происхождения нередко образуются газообразные и жидкие вещества. Иногда можно наблюдать выделение газа с запахом гнилой рыбы — фосфористого водорода, или фосфина, PH_3. Одновременно с фосфином идет образование другого продукта — дифосфина, P_2H_4, представляющего собой жидкость. Пары дифосфина самовоспламеняются и поджигают газообразный фосфин. Этим объясняется появление так называемых «блуждающих огней» в таких местах, как кладбища, болота.

---

[1] А. Е. Ферсман. Занимательная минералогия. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 184.

«Блуждающие огни» и другие случаи свечения фосфора и его соединений вызывали суеверный страх у многих людей, не знакомых с сущностью этих явлений. Вот как о работе с газообразным фосфором вспоминает академик С. И. Вольфкович: «Фосфор получался в электрической печи, установленной в Московском университете на Моховой улице. Так как эти опыты проводились тогда в нашей стране впервые, я не предпринял тех предосторожностей, которые необходимы при работе с газообразным фосфором — ядовитым самовоспламеняющимся и светящимся голубоватым цветом элементом. В течение многих часов работы у электропечи часть выделяющегося газообразного фосфора настолько пропитала мою одежду и даже ботинки, что, когда ночью я шел из университета по темным, не освещенным тогда улицам Москвы, моя одежда излучала голубоватое сияние, а из-под ботинок (при трении их о тротуар) высекались искры.

За мной каждый раз собиралась толпа, среди которой, несмотря на мои объяснения, немало было лиц, видевших во мне «новоявленного» представителя потустороннего мира. Вскоре среди жителей района Моховой улицы и по всей Москве из уст в уста стали передаваться фантастические рассказы о светящемся монахе»...[1].

Фосфин и дифосфин в природе встречаются довольно редко и чаще приходится иметь дело с такими соединениями фосфора, как фосфориты. Фосфориты — фосфаты органического происхождения играют особо важную роль в сельском хозяйстве. На островах Тихого океана, в Чили и Перу они образованы на основе птичьего помета — гуано, который в условиях сухого климата накапливается мощными слоями, нередко превышающими сотню метров.

Образование фосфоритов может быть связано и с геологическими катастрофами, например с ледниковым периодом, когда гибель животных носила массовый характер. Подобные процессы возможны и в океане при массовой гибели морской фауны. Быстрое изменение гидрологических условий, которое может быть связано с действием подводных вулканов и различных процессов горообразования, несомненно в отдельных случаях приводит к смерти морских животных. Фосфор из органических остатков частично усваивается растениями, но в основном, растворяясь в морской воде, переходит в минеральные формы. Морская вода содержит фосфаты в довольно больших количествах — 100—200 *мг/м*^{3}. При определенных химических изменениях фосфаты могут выпадать в осадок и скапливаться на дне. А при поднятии морского дна в определенные геологические периоды залежи фосфоритов оказываются на суше. Подобным образом могли образоваться фосфориты крупного отечественного месторождения фосфоритов вблизи Кара-Тау в Казахстане. Встречаются фосфориты и в Подмосковье.

В годы Советской власти одним из первых было разведано Верхнекамское месторождение фосфоритов в 1918 г. Однако лучшее

---

[1] «Химия и жизнь», 1968, № 2, стр. 25.

сырье для выработки фосфорных удобрений дают все же хибинские апатиты. Первая флотационная фабрика в Хибинах по обогащению апатито-нефелиновой руды давала уже в 1932 г. 250 тыс. *т* апатитового концентрата.

В дореволюционной России существовало всего шесть суперфосфатных заводов, их общая производительность не превышала 50 тыс. *т* в год. Но уже в 1938 г. Советский Союз по производству фосфорных удобрений занял первое место в Европе и второе в мире. Непосредственно для нужд сельского хозяйства в 1967 г. произведено более 13 млн. *т* фосфорных удобрений и фосфоритной муки. Эти удобрения помогут нам восстановить тот фосфор, который теряется почвой.

Главнейшие этапы круговорота фосфора в природе представлены схематично на рисунке III. Хорошим пояснением к этой схеме могут служить слова известного ученого, одного из основателей отечественной науки по изучению фосфорных удобрений Я. В. Самойлова:

«Фосфор наших фосфоритовых месторождений — биохимического происхождения. Из апатита — минерала, в котором первоначально заключен почти целиком весь фосфор литосферы, элемент этот переходит в тело растений, из растений — в тело животных, которые являются истинными концентраторами фосфора. Пройдя через ряд животных тел, фосфор, наконец, выпадает из биохимического цикла и вновь возвращается в мир минеральный. При определенных физико-географических условиях в море происходит массовая гибель животных организмов и скопление их тел на дне морском, а скопления эти приводят к образованию фосфоритовых месторождений в осадочных отложениях. Наши фосфориты—биолиты, и если бы можно было шаг за шагом повернуть весь ход испытанных нашими фосфоритами перемещений в обратную сторону, то образцы, заполняющие наши музеи, зашевелились бы...»[1]

Вот таков круговорот фосфора, соединения которого совершенно необходимы для жизни растительных и животных организмов

В. В. Синюков

КАК ИЗОБРЕЛИ СПИЧКИ?

В древнегреческой мифологии есть прекрасная легенда о Прометее, который похитил огонь у богов и подарил его людям.

Огонь сыграл величайшую роль в истории человечества. Можно сказать, что огонь во многом сделал человека человеком. Он согрел его жилище, сделал его пищу легко усвояемой и вкусной, научил его выплавлять железо и медь. Наконец, именно огонь породил на-

---

[1] «Книга для чтения по химии», ч. I. М., Учпедгиз, 1960, стр. 330.





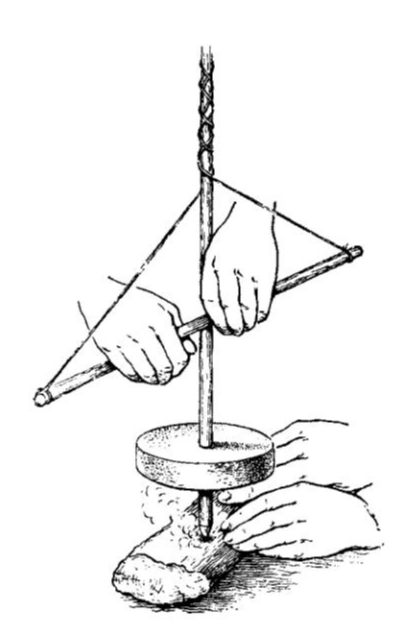


Рис. 9. Способы добывания огня трением.

уку химию, потому что многие важнейшие химические реакции протекают только при нагревании.

Но мы даже и не задумываемся об этом, когда чиркаем головкой спички о спичечный коробок и видим, как моментально возникает яркий язычок пламени. Для нас операция эта совершенно обыденная. Действительно, велика ли трудность зажечь спичку...

А между тем спичка — это одно из величайших изобретений человека. Оно вынашивалось в течение долгих тысячелетий.

Нельзя точно установить, когда первобытные люди впервые стали пользоваться огнем. Это произошло многие сотни тысячелетий назад. Как познакомился человек с огнем, мы тоже не знаем. Быть может, молния ударила в сухое дерево; быть может, вулканическая лава зажгла растительность на склоне вулкана. Но долгое-долгое время люди могли лишь поддерживать однажды вспыхнувшее пламя. Добывать огонь они не умели.

Когда же люди научились добывать огонь, в истории человечества произошло величайшее событие. Это тоже было дело случая. Когда первобытный человек долго обрабатывал дерево для своих примитивных орудий, оно могло сильно нагреться, а мелкие деревянные опилки — вспыхнуть. Так и появился способ добывать огонь трением (рис. 9). Этим способом еще сравнительно недавно пользовались отсталые народы в глухих уголках Земли. Путешест-

венники описали несколько таких приемов. Например, один из приемов состоял в том, что заостренный конец сухой палки человек упирал в сухую дощечку и быстро вращал палку между ладонями. Вращал до тех пор, пока мельчайшие древесные частички не начинали тлеть. Затем на тлеющие частички накладывал сухую траву или мох и раздувал огонь.
Такой процесс требовал большого опыта и сноровки и, разумеется, немалого времени. Тем не менее в течение громадного периода своей истории человечество не знало другого способа добывания огня.

На смену ему пришел способ добывания огня высеканием искры (рис. 10). На Земле довольно широко распространен минерал пирит, или так называемый серный колчедан — соединение железа с серой. Если по куску пирита ударить острым твердым камнем (кремнем), то от серного колчедана отскакивают маленькие частички минерала. Мельчайшие частицы пирита обладают удивительным свойством: они самовоспламеняются на воздухе. Отсюда, кстати, происходит название пирит (от греческого слова «пюр», что означает «огонь»). Удар кремния по пириту высекает сноп искр. Они могут поджечь легко загорающееся вещество. В качестве такого вещества издавна использовали трут — сухую губчатую массу растущего на деревьях гриба-трутовика.

Пиритное огниво сослужило верную службу человеку. Но и оно было усовершенствовано. Искры стали высекать ударом стального кресала о кремень. Вместо трута использовали хлопчатобумажный шнур (фитиль), пропитанный для более легкого загорания раствором калийной селитры. Как это не покажется вам удивительным, но менее двухсот лет назад стальное огниво и фитиль были практически единственными «спичками» человека. В исторических музеях ныне хранится множество старинных моделей кресал и фитилей.

Древние греки и римляне знали еще один способ добывания огня — при помощи солнечных лучей, сфокусированных линзой или вогнутым зеркалом. Существует даже легенда о том, как великий древнегреческий ученый Архимед поджег вражеские корабли с помощью громадного зеркала.
Конечно, такой способ не мог получить распространения. Ведь изготовление линз и зеркал было делом очень дорогим и трудоемким. Да и Солнце далеко не всегда сияет на безоблачном небе... Но цивилизация развивалась, и открытие дешевого и быстрого метода добывания огня становилось насущной необходимостью.

В решении вопроса попытались внести свою лепту физики и химики.



Рис. 10. Добывание огня высеканием искры.

Например, при быстром сжатии газа в небольшом объеме выделяется много тепла. Это явление легло в основу устройства пневматического зажигателя. Брали толстую стеклянную или металлическую трубку, запаянную с одного конца. В трубку вводили поршень. На конце поршня имелось углубление, куда закладывали кусочек сухого трута. Затем много раз подряд сжимали воздух в трубке движением поршня. До тех пор, пока трут не начинал тлеть. Однако эффективность этого способа не намного превосходила добывание огня трением.

Химики, в свою очередь, предложили любопытное водородное огниво. Они использовали свойство водорода самовозгораться при соприкосновении с так называемой губчатой платиной (см. стр. 218). Водород, в свою очередь, получался при растворении цинка в разбавленной серной кислоте. Но, согласитесь, далеко не каждый мог позволить себе роскошь иметь водородное огниво. Оно и денег стоило больших, и в карман его положить было нельзя. Да и в обращении оно было небезопасно: разобьется склянка и серная кислота может причинить немало бед.

Но вот в нашем рассказе наступает момент, когда пора наконец прозвучать слову «спичка».

Знаменитый французский химик К. Л. Бертолле получил соль, которая впоследствии была названа бертолетовой. Это хлорат калия $KClO_3$. В 1806 г. ученый заметил, что соль чрезвычайно бурно реагирует с серной кислотой и в ходе реакции выделяется огромное количество тепла. Это привело к изобретению первой спички, головка которой состояла из бертолетовой соли. Для воспламенения спички ее головку прижимали к асбесту, пропитанному концентрированной серной кислотой.

Всякое изобретение совершенствуется. Ученые вспомнили о старинном способе добывания огня посредством трения, и пузырек с серной кислотой стал ненужным. В 1832 г. появились, так сказать, сухие спички, изобретенные химиком Тревани в Вене. Теперь спичку, головка которой состояла из смеси бертолетовой соли с серой и клеем, зажимали в листок наждачной бумаги и быстро выдергивали. От трения головка зажигалась.

Но опять не все было ладно. Иногда воспламенение головки происходило со взрывом. Это приводило к ожогам: воспламеняющаяся часть при трении нередко отпадала.

Тогда химики придумали такой состав спичечной головки, который загорался спокойно. Он состоял из бертолетовой соли, белого фосфора и клея. Такие спички легко воспламенялись при трении о любую твердую поверхность, например о подошву сапога.

Изобретателем первых фосфорных спичек оказался девятнадцатилетний француз Шарль Сориа. В 1831 г. юный экспериментатор к смеси бертолетовой соли с серой для ослабления ее взрывчатых свойств добавил белый фосфор. Эта идея оказалась на редкость удачной, поскольку смазанные полученным составом лучинки легко загорались при трении. Температура воспламенения таких спи-

чек сравнительно небольшая — 30°С. Молодой Ш. Сориа попытался получить патент на свое изобретение, но, к сожалению, это оказалось сделать гораздо сложнее, чем создать первые фосфорные спички. За патент нужно было внести слишком крупную сумму, а таких денег Ш. Сориа не имел. Спустя год фосфорные спички были созданы вновь немецким учителем Камерером.

В России импортные фосфорные спички появились в 1836 г. и продавались по очень дорогой цене — один рубль за сотню. Но вскоре в Петербурге было освоено изготовление первых отечественных спичек, и цены на них стали быстро падать. К 1842 г. в России было уже 5 спичечных фабрик, а спустя четыре десятилетия их насчитывалось 263.

Вот теперь-то спичечное производство достигло, наконец, промышленного масштаба. Количество спичечных фабрик интенсивно росло во всех странах мира. И все же проблема создания спичек оказалась решенной еще не до конца. Вся сложность заключалась в том, что спички не были вполне безопасными. Виновником этого являлся белый фосфор, способный легко воспламеняться. При перевозке спички нередко загорались от трения. На пути спичечных обозов буквально полыхали пожары и обезумевшие лошади с горящей повозкой приносили немало бед. Кроме того, белый фосфор— одно из самых ядовитых веществ. Поэтому работа на спичечных фабриках была весьма опасной для здоровья. С расширением производства росли случаи серьезных отравлений среди рабочих. Несчастные случаи приняли столь катастрофические формы, что в России уже в 1862 г. было издано распоряжение об ограничении продажи белого фосфора. Однако еще раньше спички оказались объектом больших нареканий, поскольку государственные власти сочли их источником многочисленных пожаров, свирепствовавших в то время в деревнях России.

В законе о спичках (1848 г.) писалось: «Обратив особое внимание на чрезвычайное распространение употребления зажигательных спичек, усмотреть изволили, что при случившихся в текущем году пожарах, потребивших в одних городах более на 12 000 000 рублей серебром обывательских имуществ, поджигатели весьма часто совершали свое преступление посредством спичек».

В законе строжайше указывалось: «...чтобы заведения для выделки зажигательных спичек допускаемы были в одних столицах... чтобы отпускаемые из фабрик для продажи спички были заделываемы по тысяче штук в жестяные коробочки с приклеенными к сим последним бандеролями, которые должны быть выдаваемы от городских дум, с взысканием за всякий бандероль по рублю серебром в пользу городских доходов»[1].

Спичечные фабрики должны были выплачивать крупные налоги, и число предприятий стало сокращаться. Но потребность в спичках

---

[1] «Химия и жизнь», 1967, № 4, стр. 23—24.

не уменьшалась, а, наоборот, росла. Появились различные «кустарные» спички, которые распространялись нелегально. Все это привело к тому, что в 1869 г. появился новый указ, разрешающий «повсеместно, как в Империи, так и в царстве Польском, производить выделку фосфорных спичек в продажу их без особых ограничений...».

Во второй половине XIX в. очень остро встала проблема замены белого фосфора. В конце концов правительства многих государств пришли в выводу, что изготовление спичек, содержащих белый фосфор, приносит больше убытка, чем дохода. И в конце прошлого века в большинстве стран производство таких спичек было запрещено законом.

Оказалось возможным заменить белый фосфор на красный. В отличие от белого эта разновидность фосфора совершенно безвредна. Красный фосфор ввели в состав спичечной массы. Но ожидания не оправдались. Спички загорались очень плохо. Они не находили сбыта. Фабриканты, которые начали было их изготовление, разорились.

К середине XIX столетия было сделано множество выдающихся изобретений, а проблема обыкновеннейшей спички никак не могла найти удовлетворительного решения.

Проблема была решена в 1855 г., в Швеции. Поэтому долгое время эти спички назывались во всем мире «шведские». Их отличительная особенность заключалась в следующем. Они не воспламенялись при трении о любую поверхность. Чтобы спичечная головка зажглась, ее надо было потереть о боковую поверхность коробки (шкурку), покрытую особой массой. Таким образом, огонек рождался союзом силы трения и химических реакций.

Так как же устроена современная спичка?

Масса спичечной головки на 60% состоит из бертолетовой соли, а также из горючих веществ — серы или каких-нибудь сульфидов металлов, например сульфида сурьмы. Чтобы воспламенение головки происходило медленно и равномерно, без взрыва, к массе добавляют так называемые наполнители — стеклянный порошок, оксид железа (III) и др. Связывающим материалом служит клей. Бертолетову соль можно заменять иными веществами, в большом количестве содержащими кислород, например бихроматом калия.

А из чего состоит намазка шкурки? Здесь основной компонент — красный фосфор. К нему добавляют оксид марганца (IV), толченое стекло и клей.

Посмотрим теперь, какие же процессы происходят при зажигании спички.

При трении головки о шкурку в точке их соприкосновения красный фосфор загорается благодаря кислороду бертолетовой соли. Образно говоря, огонь первоначально рождается в шкурке. Он и поджигает головку спички. В ней вспыхивает сера или сульфид сурьмы (III) опять же за счет кислорода бертолетовой соли. А уже затем загорается дерево.

Ныне известно множество рецептов составов головки и намазки. Неизменными компонентами являются лишь бертолетова соль и красный фосфор.

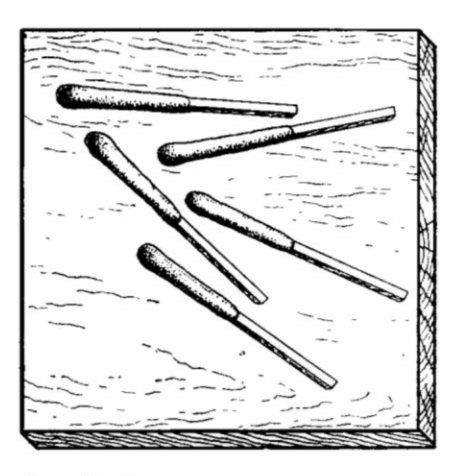


Рис. 11. Охотничьи спички.

Но ведь необходимый элемент спички — это ее деревянная часть, или спичечная соломка. Способы ее изготовления также имеют длительную историю. Для примитивных макальных спичек лучину вручную нарезали ножом. Теперь на спичечных фабриках работают хитроумные машины. Наиболее подходящее дерево для изготовления спичечной соломки — осина. Осиновый кряж сначала ошкуривают и тщательно очищают. Из бревна на специальных машинах нарезывается тонкое деревянное полотно. Затем оно расщепляется на длинные тонкие прутки. Эти прутки уже в другой машине превращаются в спичечную соломку. Далее соломка поступает в автоматы, где на ее конец наносится спичечная масса. Наряду с этим спичечную соломку обычно подвергают специальной обработке, чтобы предотвратить, например, отсыревание. Современные спичкоделательные машины производят сотни миллионов спичек в день.

В заключение посмотрим на производство спичек глазами экономиста. Если принять, что каждый человек в среднем тратит 5 спичек в день, то для того чтобы удовлетворить годовую потребность человечества в спичках, необходимо около 50 млн. осин — это почти миллион гектаров первосортного осинового леса.

Не правда ли, накладно? А для тех стран, в которых лесов мало или почти не осталось, — это и совсем печально. Пробовали вместо деревянной соломки использовать картонные. Но и такие мягкие спички успеха не имели. Они очень неудобны в обращении.

Вот почему широкое распространение получили всевозможные зажигалки — бензиновые, газовые, электрозажигалки для газовых плит и т. п. И в конечном счете их производство будет обходиться дешевле, чем изготовление спичек.

Значит ли это, что спичка когда-нибудь станет лишь музейным экспонатом? Трудно ответить на этот вопрос. Можно предположить, что производство спичек в будущем может сократиться.

В настоящее время СССР занимает первое место в мире по производству спичек. Современные спичечные фабрики оснащаются высокопроизводительными автоматами, дающими возможность изготовлять 1 500 000 спичек в час.

С расширением производства совершенствуется технология, осваиваются новые виды спичек, изготовляются охотничьи, штормовые, газовые и сувенирные спички в наборах, красочные этикетки которых отражают наиболее знаменательные события из жизни нашей страны.

Охотничьи спички (рис. 11) отличаются от простых тем, что, кроме обычный головки и соломки, у них имеется дополнительная обмазка ниже головки. Дополнительная зажигательная масса делает спичку долгогорящей с большим жарким пламенем. Такие спички дают возможность разжечь костер в любую погоду. Горит каждая спичка около 10 *сек*, тогда как простая спичка всего 2—3 *сек*.

Не менее любопытны и штормовые спички. Они не имеют головки, но обмазка «тела» у них значительно толще, чем у охотничьих спичек. Зажигательная масса их содержит много бертолетовой соли, поэтому способность к воспламенению, т. е. чувствительность таких спичек очень высока. Они горят не менее 10 *сек* в любых метеорологических условиях: даже в штормовую погоду при 12 баллах. Такие спички особенно нужны рыбакам и морякам.

Газовые спички отличаются от обычных тем, что палочка у них длиннее. Сейчас готовятся к выпуску спички с соломкой в 70 *мм*. Такой спичкой можно зажечь сразу несколько конфорок.

Добавление в зажигательную массу некоторых солей дает возможность получить цветной огонь: красный, розовый, синий, зеленый, фиолетовый.

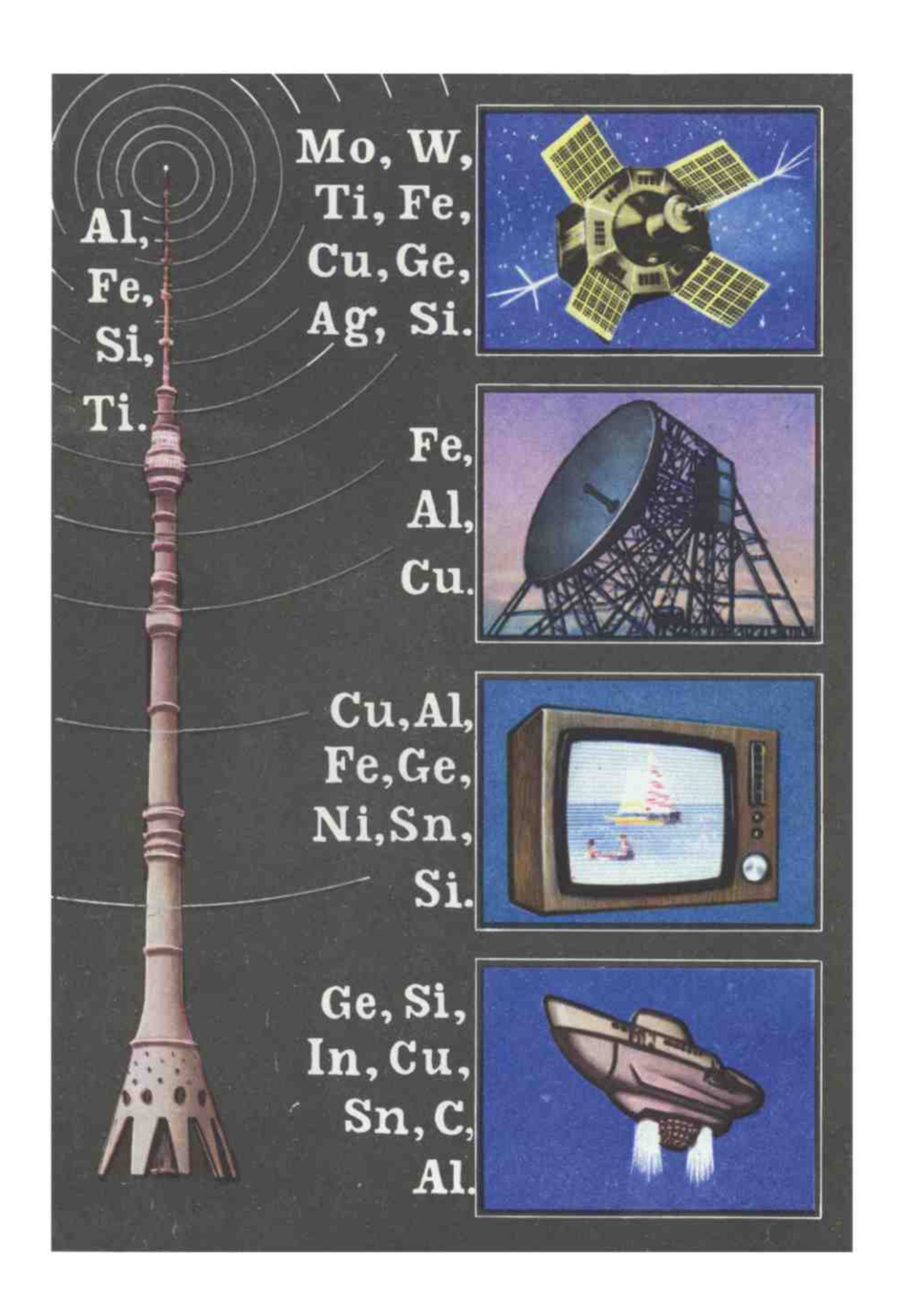
Упаковываются спички в коробки различного объема, вмещающие пятьдесят, сто, двести и даже пятьсот спичек. В настоящее время спичечное производство полностью автоматизировано и это позволяет продавать его продукцию по очень низким ценам. Появилось даже выражение: «дешевле спичек», что означает почти бесплатно.

III. Круговорот фосфора в природе: 1 — образование соединений фосфора в результате геохимических процессов; 2 — добыча фосфорсодержащих минералов; 3 — образование фосфатов при гибели рыб и морских животных; 4 — нерастворимые фосфаты в почве; 5 — растворимые кислые фосфаты, усвояемые растениями; 6 — поступление соединений фосфора из растений в организм животных;





7 — возвращение фосфора в почву в результате гибели живых организмов; 8 — выветривание фосфорсодержащих горных пород; 9 — образование месторождений при изменении уровня моря; 10 — переход нерастворимых фосфатов в растворимые; 11 — получение фосфорных удобрений из фосфорсодержащих руд; 12 — внесение фосфорных удобрений в почву; 13 — попадание гуано в почву.



IV. Применение химических элементов в технике связи.

III. МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ

А. Я. Авербух

ХИМИЯ В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

КАКИЕ БЫВАЮТ УДОБРЕНИЯ

Для нормального развития любого живого организма, в том числе и растения, требуется полноценное питание. В почве требуемые питательные вещества далеко не всегда содержатся в нужных количествах. Состав и свойства почвы изменяются под действием воды, воздуха, тепла, света и различных живых организмов(растений, животных, микроорганизмов). Как показывают примерные подсчеты, с пастбищ Советского Союза ежегодно смывается почти 535 млн. *т* почвы, вместе с которой уносится около 1,2 млн. *т* азота, 0,6 млн. *т* фосфора и 0,1 млн. *т* калия, находящихся в доступной для растений форме. Кроме того, с урожаем ежегодно уносится с каждого гектара около 22,2 *кг* азота, 8,7 *кг* оксида фосфора (V) и 25,8 *кг* оксида калия. Урожайность зависит прежде всего от наличия в почве этих питательных элементов. Следовательно, в почву надо постоянно вносить эти элементы, чтобы восполнить их убыль. И тогда, при рациональном использовании удобрений, урожай сельскохозяйственных культур резко возрастает.

За последние 30 лет благодаря применению удобрений урожаи хлопчатника и сахарной свеклы в нашей стране утроились, а сбор чайного листа вырос в 5 раз. Акад. Д. Н. Прянишников подчеркивал, что никакое другое мероприятие не способно так быстро и так значительно поднять урожай, как применение минеральных удобрений. Оправдывается мысль автора «Путешествия Гулливера» Джонатана Свифта, высказанная им еще 300 лет тому назад, что человек, которому удалось бы взрастить два колоса на месте, где рос один, заслужил бы вечную благодарность человечества.

Как показывают подсчеты, каждый рубль, вложенный в производство минеральных удобрений и химических средств защиты растений, приносит дополнительный урожай примерно на 3 рубля и капиталовложения окупаются менее чем за год. Огромное значение имеет рациональное применение получаемых удобрений и ядохими-

катов в совхозах и колхозах и сочетание их использования со всем комплексом агротехнических мероприятий.

Хорошо известно, что улучшение питания разнообразных сельскохозяйственных культур способствует не только значительному увеличению урожаев, но и весьма заметному повышению качества зерна, овощей, плодов, т. е. увеличивается содержание белка в зерне, крахмала в картофеле, сахара в свекле, прочность волокна хлопка, льна и пр. Под влиянием удобрений растения приобретают бо́льшую устойчивость к заморозкам, засухе и другим неблагоприятным условиям, повышается их сопротивляемость вредителям, грибковым и бактериальным болезням.

Удобрения бывают органические и минеральные. К органическим удобрениям относятся навоз, навозная жижа, птичий помет, торф, компосты и другие отходы сельского хозяйства, боен, пивоваренной и спиртовой промышленности, а также люпин и другие растения, выращиваемые на зеленое удобрение.

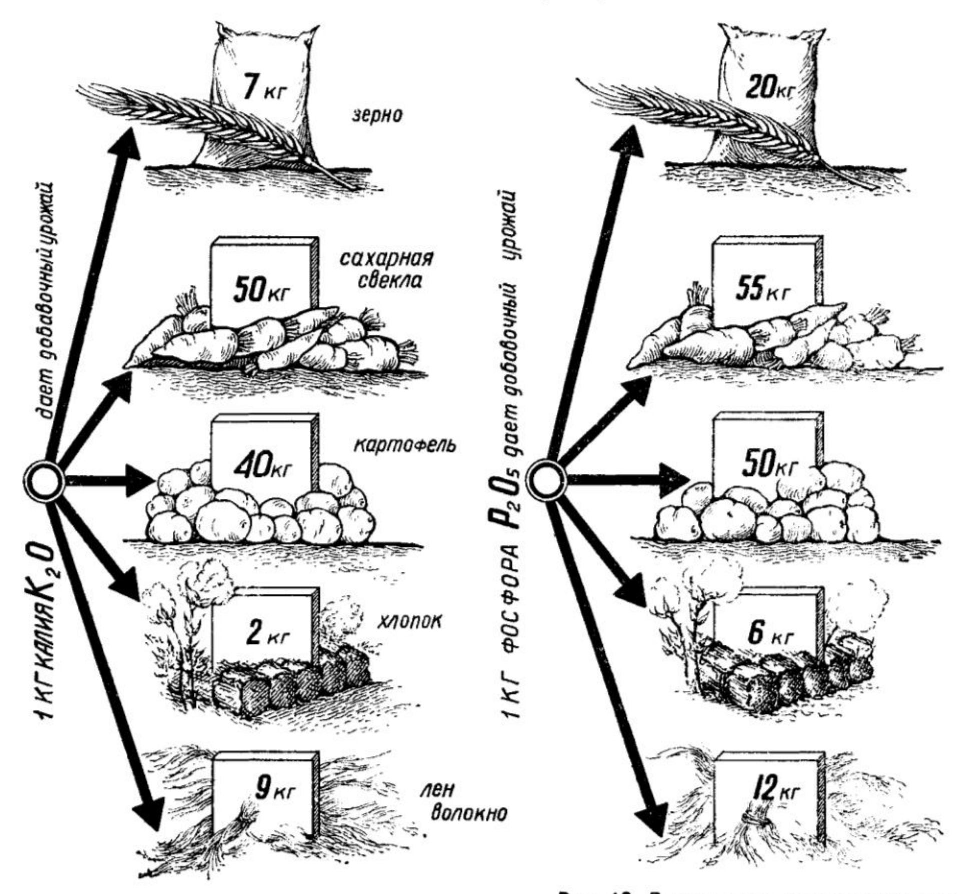
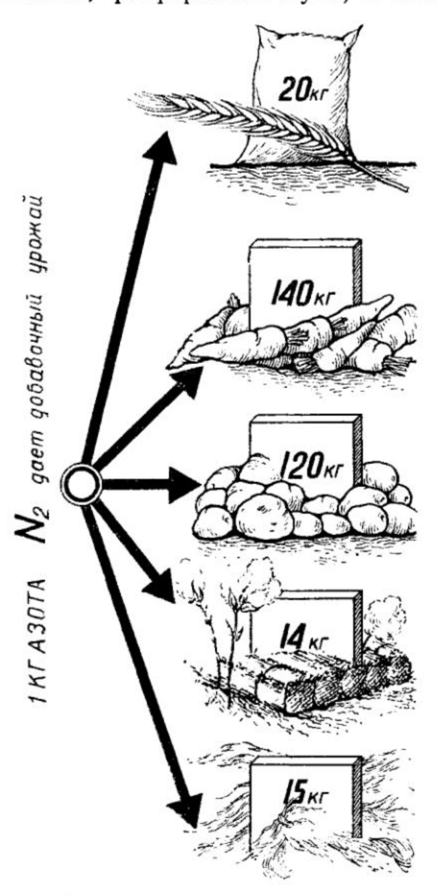


Рис. 12. Влияние на плодородие поч

Минеральные удобрения — это или природные руды (например, фосфоритная мука), или вещества, искусственно полученные из природных руд и другого сырья и содержащие те или иные питательные вещества. Минеральные удобрения, в свою очередь, подразделяются на простые и сложные. Простое удобрение содержит в своем составе какой-либо один питательный элемент (например, суперфосфат — фосфор, аммиачная селитра — азот, хлорид калия — калий). Сложное удобрение получается механическим (смешением нескольких простых удобрений) или химическим путем и оно содержит два и более питательных элемента (калиевая селитра — калий и азот, аммофос — азот и фосфор, нитрофоска — азот, фосфор, калий и др.).

Сельское хозяйство применяет *азотные* (аммиачная селитра, мочевина, сульфат аммония, натриевая селитра, жидкие азотные удобрения), *фосфорные* (суперфосфатные, преципитат, фосфатные шлаки, фосфоритная мука) и *калийные* удобрения (хлорид калия, поташ и др.). Освоено производство *комплексных* удобрений содержащих 36—65% и более питательных веществ.



вы 1 кг питательных веществ.

В 1 *т* соответствующих стандартных туков содержится питательных веществ: азота—20,5%, оксида фосфора (V) — 18,7% и оксида калия — 41,6%.

На рисунке 12 показано, какой прирост урожая дает 1 *кг* питательных веществ.

Производство удобрений развивается в нашей стране быстрыми темпами. Если в дореволюционной России в 1913 г. производилось всего только 69 тыс. *т* минеральных удобрений, то в 1975 г. будет выпущено их 90 млн. *т* — это 30 млн. трехтонных грузовиков (выстроенные в ряд они образуют колонну, которая трижды протянется от Земли до Луны).

Азот вместе с углеродом, кислородом и водородом входит в состав белков, а без белковых веществ не образуется протоплазма живой клетки. В случае недостатка азота растение приостанавливает свой рост. Уста-

новлено, что аммиак хорошо усваивается растениями. Это очень важно, так как производство азота в виде аммиачной воды гораздо дешевле, чем обычные азотные удобрения. Аммиачную воду выпускают в виде 25-процентного водного раствора NH_3 (содержание азота 20,5%) и 20-процентного водного раствора (содержание азота 16%). Введение ее в землю полностью механизировано, поэтому затраты труда сокращаются в 3—4 раза по сравнению с применением твердых удобрений. Организовано производство аммиакатов (растворы технической мочевины, аммиачной или кальциевой селитры в аммиаке) с содержанием азота от 30 до 50%. В ходе выполнения девятого пятилетнего плана будут выпускаться новые, более концентрированные и сложные удобрения и, как правило, в виде зерен-гранул. Гранулированные удобрения при хранении не слеживаются, внесение их в почву легко механизировать, и они гораздо лучше и полнее усваиваются растением. Чем более концентрированное удобрение, тем меньше расходы на транспорт, тару, хранение и внесение их в почву.

Содержащиеся в почвах питательные вещества и вносимые удобрения гораздо лучше и полнее усваиваются растениями в тех случаях, когда растения обеспечены такими микроэлементами, как бор (B), медь (Cu), цинк (Zn), магний (Mg), молибден (Mo), марганец (Mn), кобальт (Co) и др. Они вносятся в почву в небольших количествах (от 2 до 20 *кг* на 1 *га*). Микроэлементы, сильно влияя на сроки созревания и урожайность растений, стимулируя физиологические процессы в них (фотосинтез, образование хлорофилла, дыхание), улучшают способность растений удерживать воду и способствуют образованию и накоплению белков, витаминов, углеводов и сахара. Недостаток микроудобрений приводит к заболеванию растений.

ПРИМЕНЕНИЕ ПОЛИМЕРНЫХ ПЛЕНОК В СЕЛЬСКОМ ХОЗЯЙСТВЕ

Такие химические соединения, как акриламид, сланцевая смола, такие полимерные материалы, как дивинилстирольный латекс и другие, с успехом используются в борьбе с ветровой эрозией почв, одновременно препятствуя и испарению влаги из почвы. Ведь более 50% воды, проходящей по оросительным каналам, уходит в грунт или испаряется, т. е. теряется, не доходя до полей, и не используется для полива. Во многих каналах тяжелый бетон заменяют легкими и прочными полимерными пленками. При этом не только экономится цемент, но резко уменьшается ручной труд. Тем более, что полиэтиленовая облицовка канала укладывается в 3 раза быстрее. Заводы выпускают керамические, полиэтиленовые трубы для осушения заболоченных участков. Созданы и специальные бестраншейные дреноукладчики, позволяющие укладывать полиэтиленовые трубы на глубину до 180 *см*. За 1 *ч* такая машина укладывает до 800 *м* труб.

В Японии предложено средство под названием ОЕД, состоящее из спирта, полученного на основе сурепного масла и окиси этилена. Раствором 4—5 *г* этого соединения в воде покрывают водяные поля площадью в тысячу метров тончайшей пленкой. Это препятствует испарению воды, что приводит к повышению температуры (на несколько градусов в сутки) водяных полей, где произрастает рис. Пленки в засушливых районах могут быть использованы для укрытия оросительных каналов и водоемов от высыхания.

Сконструированы и легкие дождевальные установки массой всего в 620 *кг* (используются пластмассы), а орошает такой аппарат с одной позиции до 8,5 *га* и более.

С каждым годом все более и более увеличивается площадь парников и теплиц для выращивания овощей, плодово-ягодных культур и фруктов в зимнее время, а в северных районах и в течение всего года. Тонкие и в то же время прозрачные пленки из синтетических смол (полиэтилен, полиамиды, ацетилцеллюлоза) в 10—15 раз тоньше и в 40—50 раз легче стекла, хорошо пропускают ультрафиолетовые лучи и лучше (на 30%) сохраняют тепло. Это дает возможность заменять ими в парниках, теплицах и оранжереях хрупкое стекло, что не только облегчает конструкции, но и в 6—8 раз уменьшает стоимость парников. К тому же примерно на 30% уменьшаются и затраты труда для их обслуживания. Эластичная пленка выдерживает сильный ветер, дождь и даже град.

Укрытия с пленкой могут быть и переносные. Их можно применять при выращивании менее теплолюбивых культур. Климат в пленочных теплицах в Ленинградской области подобен климату в открытом грунте под Харьковым. Применение пленок в парниках повышает урожай огурцов в 1,5 раза, а по сравнению с открытым грунтом — в 4—5 раз. Под такими укрытиями помидоры начинают плодоносить на два месяца ранее обычного срока. Надувные теплицы из полиэтилена дешевле любых других пленочных сооружений. Чтобы предохранять такую теплицу от сильного ветра, ее покрывают капроновой сеткой.

Полиэтиленовая пленка применяется и для мульчирования (покрытия поверхности почвы), препятствуя появлению всходов сорняков, задерживая испарение влаги. В США создана машина, опрыскивающая землю раствором, который моментально превращается в эластичную черную пленку. Шипы той же машины проделывают в пленке отверстия и вводят через них в землю семена. Колпачки из полихлорвинила являются хорошими индивидуальными укрытиями для овощей, защищая всходы от весенних заморозков или града и в то же время ускоряя период созревания.

В Японии покрывают пленками целые поля, что позволило в некоторых районах страны получить 2 урожая риса вместо одного. Общеизвестно, как дорога каждая минута в страдную пору уборки урожая. Прочные, легкие, водонепроницаемые пленки заменяют тяжелый и дорогой брезент при временном укрытии зерна и овощей (на перевалочных базах, станциях) и при перевозках этих продуктов.

Эти же пленки успешно применяются для наземного укрытия силоса. Как показал опыт, силос, сохранявшийся под пленкой в течение 6 месяцев, потерял только около 6% питательных веществ, тогда как при хранении его в силосных ямах потери достигают 20—60%.

Промышленный метод выращивания овощей и зеленых кормов без почвы (используется керамзит, гравий, стеклянное волокно и др.) на питательных растворах, известный под названием гидропоники, дает возможность снимать с 1 *м*² до 33 *кг* овощей вместо 16 *кг*. В последнее время предложен пленочный метод выращивания растений. В этом случае не нужна почва, даже искусственная. Вместо нее берется тонкая лента из пористого полихлорвинила (можно использовать пенопласт, ионообменные смолы и др.), имеющая на концах по трубке, соединяющих ленту с баком, в котором находится питательный раствор. Растения высаживаются на пористую пленку, из пор которой они получают необходимое количество питательных растворов. В такой теплице не нужны автоматы, которые в определенное время включают насосы для подачи растворов, не нужны и насосы.

Полимерные материалы позволяют упростить и обычные установки, применяемые при гидропонном методе выращивания овощей. Бетонные бассейны с гравием или другим наполнителем заменяют легкими корытами из высокополимерных пленок.

Тонкие перфорированные полиэтиленовые трубы применяют в теплицах для распределения тепла по всей полезной площади. Легкие пластмассовые трубы используются для подачи кормов, молока. Пластмассы используют на животноводческих фермах (доильные установки, вагонетки, подстилки для скота, кровля и др.), в инкубаторах и различных хозяйственных постройках. В Ленинграде разработаны пленочные мешки для удобрений, позволяющие вносить удобрения и ядохимикаты на поля в определенное время. Талые воды растворяют пленку, и удобрения вносятся в почву.

УРОЖАЙ НАДО ЗАЩИЩАТЬ

Огромный ущерб сельскому хозяйству, нашим лесам наносят различные болезни, вызываемые микроорганизмами, а также насекомые, грызуны и сорняки. Насколько важна своевременная борьба с болезнями и вредителями растений, видно из следующих примеров.

В зерне пшеницы, зараженном твердой головней, может содержаться до 1 млн. спор, а в одном больном колосе — 30—60 млн. спор, которые могут заразить посевы пшеницы на 12—15 *га*. За 45 дней 300 амбарных клещей, вредителей зерна и муки, дают более 235 тыс. потомства. Тли, встречающиеся на очень многих растениях, дают до 18 поколений за лето. Одна крыса за год поедает до 22 *кг* зерна.

Одно растение сорной травы выносит азота из почвы в 2—3 раза больше, чем одно растение пшеницы. Так, если одно растение хлебного злака дает 200—300 семян, то лебеда 100 тыс., пырей — 10 тыс., а сорняк волосовидное просо — 1200 тыс. На каждом гектаре пахотного слоя находится более 500 млн. семян сорняков, сохраняющих всхожесть 10—13 лет. Установлено, что почти пятая часть всей мировой продукции сельского хозяйства ежегодно уничтожается различными вредителями и болезнями растений. Предложено более 800 разнообразных неорганических и органических соединений, содержащих хлор, фосфор, серу, в качестве химических средств защиты растений. И число их все возрастает.

Для удобства применения ядохимикаты изготовляются в виде дустов (порошков для опыливания, разбавленных неядовитыми веществами), порошков, дающих при смешивании с водой весьма устойчивые суспензии для опрыскивания, а также в виде жидких концентратов. Ядохимикаты надо применять осторожно, чтобы они не наносили вред окружающей среде.

Многие сотни лет одной из наиболее трудоемких работ в сельском хозяйстве являлась прополка. Применение гербицидов позволило не только избавиться от ручной прополки и очистить поля и пастбища от сорняков и ядовитых растений, но и предотвратить появление растительности, засоряющей каналы, водохранилища, железнодорожные пути. Ведь только от сорняков ежегодно теряется до 2 *ц* зерна с 1 *га*.

Химические соединения могут не только тормозить рост и убивать растения, но и стимулировать (ускорять) рост и созревание ряда культур. Например, гербицид 2,4-Д в малых концентрациях способствует ускорению роста черенков плодовых деревьев и кустарников. Химические соединения усиливают корнеобразование и даже вызывают образование плодов без оплодотворения. Наконец, они ускоряют созревание овощей и плодов и помогают сохранить урожай зимой.

Известно, что при механизированной уборке картофеля очень важно, чтобы ботва картофеля была высушенной. Если опрыскать поле раствором нитрита натрия, пентахлорфенола и другими веществами, называемыми десикантами, ботва высыхает в 4—6 дней. Так же можно обрабатывать плантации хлопчатника, клещевины, сои и сахарной свеклы.

Большим и важным делом является разработка и производство таких химических соединений (репелленты), которые отпугивают от людей и животных летающих кровососущих насекомых: комаров, мошек, слепней и т. п., так называемый гнус. В качестве репеллентов применяется диметилфталат, диэтилтолуамид и др.

Наконец, следует упомянуть и о ракетах, имеющих в качестве заряда специальные химические вещества. Они используются для борьбы с грозовыми облаками, вызывая дождь. Взрывчатые вещества используются для корчевания, разбрасывания удобрений и других сельскохозяйственных работ.

БЕЛКИ И ВИТАМИНЫ ДЛЯ СКОТА

С каждым годом все большее значение приобретает химия в животноводстве. Для дальнейшего роста продуктивности животноводства необходимо увеличить содержание белков в кормах. Но растительных белков все еще недостаточно, и этот дефицит надо восполнить добавляя в корм мочевину, гидрокарбонат аммония, или химические и биохимические препараты. Жвачные животные (крупный рогатый скот, овцы) с помощью микробов, находящихся в их преджелудке — рубце, усваивают эти синтетические продукты, из которых образуются белки. Ведь азота в мочевине гораздо больше, чем в белке. Таким образом, 1 *кг* мочевины соответствует 2,6 *кг* кормового протеина и, например, дает прибавку в 8—10 *кг* молока или 0,5—0,6 *кг* мяса (на корову). Организовано производство кормовых белков из нефти.

Аммиачная вода хорошо восполняет недостаток кормового белка в свекловичном жоме, кормовой патоке и других отходах. Их аммонизация и правильное хранение может дать ежегодно дополнительно 28 млн. *ц* мяса. Если обработать кукурузный силос аммиачной водой, то на одну кормовую единицу будет приходиться вместо 70 *г* переваримого протеина — 120—130 *г*. Даже солома, обработанная раствором аммиака, дает увеличение привеса молодняка на 200 *г*, а надоев молока на 2 *л* в сутки.

Введение витаминов в кормовой рацион способствует ускорению роста молодняка и позволяет повысить привес животных на 15—20%. Освоено производство важнейшей аминокислоты — лизина. При добавке 7—10 *г* лизина в суточный рацион скота затраты кормов уменьшаются на 20%, а привес животных повышается на 20—25%. При добавке в корм животных микроэлементов улучшается состояние здоровья животных, увеличивается их масса и продуктивность. Так, при сильном недостатке кобальта животные слабеют, теряют аппетит, становятся апатичными и в конце концов погибают от истощения, несмотря на обилие внешне хорошего, сочного корма. Хвойно-витаминная мука, кормовые дрожжи повышают привес скота, яйценоскость птицы и т. д.

По подсчетам стоимость дополнительной продукции животноводства, которую можно получить в результате обогащения кормов разнообразными химическими соединениями (мочевина, преципитат, витамины, NH_3), в 3—4 раза превышает сумму тех затрат, которые необходимы для их производства.

Таким образом, основными направлениями химизации сельского хозяйства являются: протравка семян, повышение урожайности путем применения удобрений и химической мелиорации почв, защита растений от вредных насекомых, а также грызунов, борьба с возбудителями грибковых и бактериальных болезней сельскохозяйственных культур, химические методы борьбы с сорняками, ускорение роста и созревания растений с помощью химических стимуляторов, предуборочнсе удаление листьев хлопчатника и под-

сушивание ботвы растений, повышение продуктивности животноводства и птицеводства путем химической подкормки, а также применение разнообразных синтетических материалов в сельском хозяйстве и т. д. Одновременно необходимо контролировать химическими методами весь процесс получения сельскохозяйственной продукции и переработки остающихся при этом в огромных количествах отходов.

И. К. Малина

МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ И ИХ ПРОИЗВОДСТВО

Минеральные удобрения стали применяться человеком еще в древности. Так, к началу нашей эры римлянам было известно, что не только навоз, но и некоторые минеральные вещества, например зола, гипс, известь и другие, способствуют усиленному росту растений. В то время еще никто не мог объяснить, почему на склонах Везувия без каких бы то ни было удобрений, урожаи значительно выше, чем на склонах гор невулканического происхождения. Для объяснения действия удобрений давались такие объяснения: «Землю надо досыта накормить, и она восстановит свои силы», «голодная земля может откормиться на сытной еде и стать жирной» и т. д.

Только в XVI в. появляются труды, которые более или менее правильно объясняли значение удобрений. По мнению крупного французского естествоиспытателя Бернара Палисси, основа жизни и роста растений — соль. Под словом «соль» он подразумевал минеральные соединения, необходимые растениям.

Ученые начали догадываться о роли, например, соединений азота в питании растений, хотя о существовании азота в то время еще не знали. В сочинениях ученых того времени появляются следующие выражения: «селитряные соки почвы», «селитра — соль плодородия» и т. д. Известный представитель технической химии Иоганн Рудольф Глаубер экспериментальным путем пришел к заключению, что селитра является главным стимулятором роста растений, а следовательно, и урожайности.

Но практически и научно обоснованно применять минеральные удобрения стали только с начала XIX в. Этому способствовали работы Г. Дэви, Т. Соссюра, Ю. Либиха и Ж. Буссенго в области агрономической химии, которая и получила свое название из труда английского ученого Г. Дэви «Элементы агрономической химии» (1813).

Особенно большое значение сыграли работы немецкого химика Юстуса Либиха, в частности его книга «Органическая химия в ее приложении к земледелию и физиологии», которая была опубликована в 1840 г. В ней Ю. Либих объяснил роль многих минеральных веществ в питании растений, в частности соединений фосфора,

кремния, магния, кальция, калия и др. Ю. Либих считал, что необходимо возмещать потери почвой питательных веществ путем внесения в нее минеральных удобрений.

Интересно, что Ю. Либих недооценивал роль азотных удобрений. Он считал, что того количества азота, который имеется в почве благодаря гниению останков животных и растительных организмов, а также благодаря грозовым разрядам, вполне достаточно для питания растений. По-настоящему же роль азотных удобрений была выявлена французским ученым Ж. Буссенго.

Одним из первых эффективных удобрений использовалась так называемая чилийская селитра, которая представляла собой смесь различных натриевых и калиевых солей, основную же часть в ней составляли нитрат натрия и поваренная соль.

Вывоз чилийской селитры (открыта в 1809 г. немецким исследователем Ф. Хенке) начался в Европу в 1830 г. Россия начала ее ввозить в 1842 г.

Разработка залежей чилийской селитры была настолько интенсивной, что возникло опасение о скором их истощении (ведь селитра использовалась не только для удобрений, но и для других целей, в том числе для производства взрывчатых веществ). По мнению многих ученых, возникла опасность «азотного голода». Так, в 1887 г. Томас Гексли предсказал конец современной цивилизации в течение 50 лет из-за «азотного голода» — исчерпания азота почвы и исчезновения природных ресурсов (чилийской селитры) для его восполнения. Особенно убедительно эти опасения прозвучали в выступлении крупного английского ученого Уильяма Крукса в 1898 г., предсказавшего полное истощение залежей чилийской селитры через 20—30 лет.

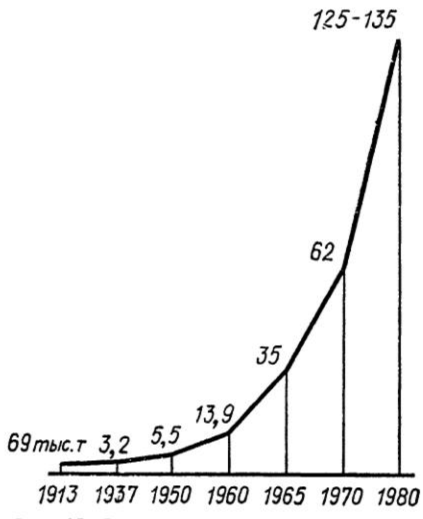


Рис. 13. Рост производства минеральных удобрений в СССР (в млн. т).

Поэтому в конце XIX в. со всей остротой встала проблема получения искусственных минеральных удобрений, и не только азотных.

Инициаторами получения и применения минеральных удобрений в России были крупнейшие ученые Д. И. Менделеев и К. А. Тимирязев. Д. И. Менделеев руководил проведением первых в нашей стране опытов по применению минеральных удобрений. В этих опытах принял участие К. А. Тимирязев, незадолго перед этим окончивший университет.

В дальнейшем научные идеи этих великих ученых ра-

звили, а также продолжили их работы ученики и последователи: П. А. Костычев, В. Р. Вильямс, Д. Н. Прянишников, Э. В. Брицке, Я. В. Самойлов, С. И. Вольфкович и другие.

Д. Н. Прянишников в 1924 г. предложил удачный термин «химизация», который оказался очень емким, объединяющим разнообразные способы интенсификации сельского хозяйства путем применения химических средств.

В 1968 г. в Советском Союзе произведено 43,4 млн. *т* минеральных удобрений, в 1971 г. — 61,4 млн. *т*, а к 1980 г. их выпуск намечается увеличить еще в 2,5 раза (рис. 13.)[1]. Хотя наша страна и занимает по производству минеральных удобрений второе место в мире и первое в Европе, однако этого количества еще недостаточно.

Фосфорные удобрения	Содержание P_2O_5 (%)[2]
Фосфоритная мука	18—26
Суперфосфат порошкообразный	14—18,7
Суперфосфат гранулированный	19,5—21
Суперфосфат аммонизированный из:	
фосфорита Кара-Тау	13—13,5+1,5N
апатитового концентрата	19—19,5+1,5N
Двойной суперфосфат	44—48
Обогащенный суперфосфат	22—24
Преципитат	32—40
Томасшлак	14—18
Фосфаты обесфторенные из апатита	36—39
Фосфорная кислота	24—72,5
Полусуперфосфат (смесь суперфосфата и фосфоритной муки)	20
Азотные удобрения	Содержание N (%)
Аммиак жидкий	82
Аммиачная вода	20—21
Аммиачная селитра	35
Мочевина	45—46
Сульфат аммония	20—21
Хлорид аммония	24—26
Кальциевая селитра	14—15,6
Натриевая селитра	15—16
Цианамид кальция	18—20
Калийные удобрения	Содержание K_2O (%)
Хлорид калия	60—62
Каинит	10—16
Смешанные соли	30—40
Сульфат калия	48—52
Калимагнезия	36—42

[1] При подготовке книги к печати были опубликованы данные, уточняющие некоторые цифры на рисунке 13.

[2] Поскольку дозы минеральных удобрений (фосфорных, азотных и калийных) выражают соответственно в килограммах P_2O_5, N и K_2O, то характеристикой их является процентное содержание в них названных компонентов (либо в пересчете на процентное содержание этих компонентов).

Микроудобрения	Содержание металла (%)
Сульфат меди	24,9
Пиритные огарки	0,2—0,4 Cu
Сульфат марганца	24,9
Сульфат цинка	27,7
Марганцовые шламы	14—17
Оксид цинка	65
Молибдат аммония	50
Молибдат аммония-натрия	35
Борная кислота	16
Бормагниевое	9
Борно-датолитовое	13—14
Полимикроудобрения, содержащие Cu, Mo, Zn, Mn и др.	
Комплексные удобрения (сложные и смешанные)	Содержание (%)
Аммофос	47 — 51 P_2O_5 + 10 — 12 NH_3
Диаммофос	50 — 54 P_2O_5 + 18 —21 NH_3
Нитрат калия	14,8N + 46,6 K_2O
Нитрофос	16 P_2O_5 +23 N
Нитрофоска	12 P_2O_5 + 12 N + 12 K_2O
Тукосмеси с различным содержанием питательных элементов	
Суперфосфат, содержащий микроэлементы (B, Cu, Mo и др.)	
Жидкие комплексные удобрения	

Минеральные удобрения очень разнообразны по составу. В Советском Союзе производится около 40 видов их. Каковы же эти виды удобрений?

Первые три группы минеральных удобрений (фосфорные, азотные и калийные) являются основными удобрениями. Главные их характеристики следующие.

Азотные удобрения. Все они растворимы в воде и отличаются друг от друга по форме, в которой находится в них азот. Если азотное удобрение содержит азот в виде группы NO_3, оно называется нитратным; если азот в виде группы NH_4 — то аммонийным. Удобрение, содержащее азот в виде группы NH_2, называется амидным. Удобрение же, содержащее весь или почти весь азот в виде аммиака (например, водный и безводный аммиак, аммиакаты), называется аммиачным. Имеются также азотные удобрения, в состав которых входят одновременно различные группы, содержащие азот, например, аммонийно-нитратные.

Фосфорные удобрения. Они обладают разной растворимостью в почвенной влаге. Одни фосфаты легко растворяются в воде и легко всасываются корнями растений, другие — в воде не растворяются, но растворяются в слабокислых растворах, выделяемых корнями растений. О способности удобрений растворяться в почвенной влаге судят по их растворимости в условных, искусственно приготовлен-

ных растворах. По этому признаку все фосфорные удобрения делятся на водорастворимые, цитраторастворимые, лимоннорастворимые и труднорастворимые. Водорастворимыми удобрениями называются удобрения, фосфорные соединения которых легко растворяются в воде (например суперфосфат, двойной суперфосфат, аммофос). Цитраторастворимыми удобрениями называются удобрения, которые содержат фосфорные соединения, растворимые в аммиачном растворе цитрата аммония (например, преципитат). Лимоннорастворимые удобрения нерастворимы ни в воде, ни в цитрате аммония, но растворимы в 2-процентном растворе лимонной кислоты (например, томасшлак, термофосфаты). Труднорастворимые удобрения лишь частично растворяются в лимонной кислоте (например, фосфоритная мука, костяная мука). Вследствие малой растворимости фосфорные соли этих удобрений медленно переходят в почвенный раствор и поэтому действуют в течение ряда лет.

Калийные удобрения делятся на две основные группы: водорастворимые и водонерастворимые.

Если минеральное удобрение содержит один питательный элемент, оно называется односторонним; если же два или несколько — многосторонним. Многосторонние удобрения, содержащие два элемента, носят название двойных удобрений (например, азотно-фосфорные, азотно-калийные). При наличии трех элементов удобрение называют тройным (например, азотно-фосфорно-калийные).

После того как мы вкратце познакомились с классификацией и основными свойствами удобрений, следует рассказать о некоторых способах промышленного получения главнейших минеральных удобрений.

ПРОИЗВОДСТВО ПРОСТОГО СУПЕРФОСФАТА

Суперфосфат представляет собой фосфорное удобрение, полученное в результате разложения серной кислотой природного фосфата или костяной муки. Получающиеся при этом дигидрофосфат кальция $Ca(H_2PO_4)_2$ и свободная фосфорная кислота H_3PO_4 содержат фосфор в водорастворимой форме.

Разложение природного фосфорита, состоящего в основном из фосфата кальция, происходит следующим образом:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 2H_2SO_4 = 2CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2$$

Если сырьем служит фторапатит, то реакция образования суперфосфата идет так:

$$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF$$

Простой суперфосфат является смесью $Ca(H_2PO_4)_2$ и $CaSO_4$. Процентное содержание в нем P_2O_5 не очень велико — составляет 18 — 20%.

Эти уравнения отражают лишь конечный результат процесса образования суперфосфата. Практически же этот процесс протекает в две стадии. Вначале реакция между фосфатом и серной кислотой идет на поверхности частиц измельченного фосфата. При этом фосфорит реагирует с избытком серной кислоты:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 3CaSO_4 + 2H_3PO_4$$

В случае работы с фторапатитом вначале реакция с избытком серной кислоты протекает следующим образом:

$$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 4H_2SO_4 = 4CaSO_4 + 2H_3PO_4 + 2HF$$

На этой стадии процесса из раствора выпадает большое количество твердого сульфата кальция, малорастворимого в фосфорной кислоте. Полученная в первой стадии процесса фосфорная кислота реагирует с остальной частью фосфата кальция с образованием дигидрофосфата кальция:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 = 3Ca(H_2PO_4)_2$$

или в случае фторапатита:

$$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 6H_3PO_4 = 4Ca(H_2PO_4)_2 + 2HF$$

Образующийся дигидрофосфат кальция постепенно насыщает раствор фосфорной кислоты; после пересыщения этого раствора выпадает твердый дигидрофосфат кальция. В суперфосфате он кристаллизуется с одной молекулой воды $Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O$.

Цех, где производится суперфосфат, обычно состоит из двух основных отделений: размольного, где из природных фосфатов, получают муку, и операционного, в котором апатитовая или фосфоритная мука перерабатывается на суперфосфат. Очень часто размол апатитов и фосфоритов производят на руднике, где они добываются,— в таком случае размольное отделение на заводе отсутствует. Схема производства суперфосфата (без размольного отделения) представлена на рисунке 14.

Апатитовая или фосфоритная мука непрерывно подается транспортером *1* в операционное отделение в ковшевый элеватор *2*, который поднимает ее в верхний шнек *3*, откуда мука поступает на весы *4*.

Разбавленная до требуемой концентрации серная кислота подается в мерники *5*, расположенные возле весов. Отвешенное количество муки и отмеренное количество серной кислоты подается в смеситель *7*.

При смешении муки с серной кислотой тотчас же начинается процесс разложения фосфата. Однако в смесителе он не завершается. Образовавшуюся смесь в виде густой массы (пульпы) выпускают из смесителя в камеру *8*, где продолжается процесс разложения фосфата серной кислотой. Одна операция (цикл) продолжается от 1 до 2 мин. Через 45 *мин* — 1,5 *ч* заполненную камеру закрывают

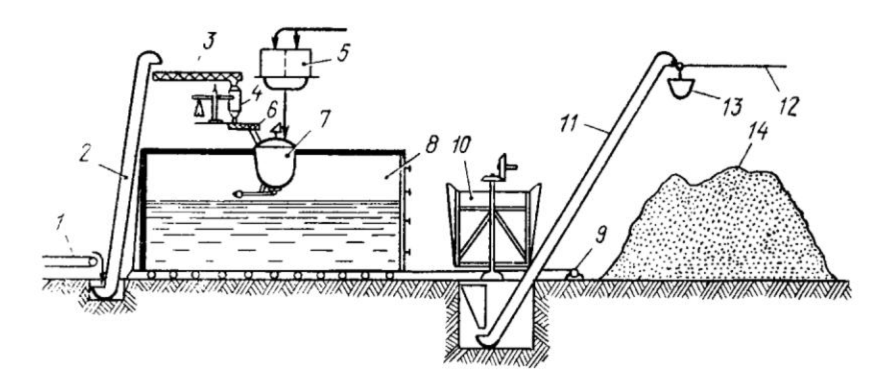


Рис. 14. Схема производства суперфосфата:

1 — транспортер для подачи фосфатной муки; 2 — элеватор; 3 — шнек для подачи фосфатной муки на весы; 4 — весы; 5 — мерник для серной кислоты; 6 — шнек для подачи фосфатной муки в смеситель; 7 — смеситель; 8 — камера разложения; 9 — лебедка для передвижения камеры разложения; 10 — механизм для выгрузки суперфосфата из камеры разложения; 11 — наклонный элеватор; 12 — подвесная дорога на склад; 13 — подвесная вагонетка; 14 — суперфосфат на складе.

до тех пор, пока вся масса суперфосфата не затвердеет. Этот период называется периодом созревания суперфосфата. После того как суперфосфат в камере «созрел», его выгружают при помощи различных механизмов (*9*, *10*, *11*, *13*). Во время хранения на складе суперфосфат подвергается дополнительной обработке (перелопачивание, просеивание и т. д.).

Для улучшения физических свойств суперфосфата его обрабатывают газообразным или жидким аммиаком. Аммиак реагирует со свободной фосфорной кислотой суперфосфата и дигидрофосфатом кальция:

$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + NH_3 = NH_4H_2PO_4 + CaHPO_4$$

Аммонизированный суперфосфат имеет необходимые свойства: он не мажется, хорошо рассеивается, не портит сельскохозяйственные машины. Аммонизации подвергается суперфосфат, в котором процесс разложения фосфата практически закончился. Получающийся при аммонизации дигидрофосфат кальция — водорастворимая соль, а гидрофосфат — цитраторастворимая.

ПРОИЗВОДСТВО ФОСФОРНОЙ КИСЛОТЫ

Фосфорная кислота является основным полупродуктом для получения концентрированных удобрений (аммофоса, двойного суперфосфата, преципитата и др.). По способам производства различают два вида фосфорной кислоты — экстракционную и термическую.

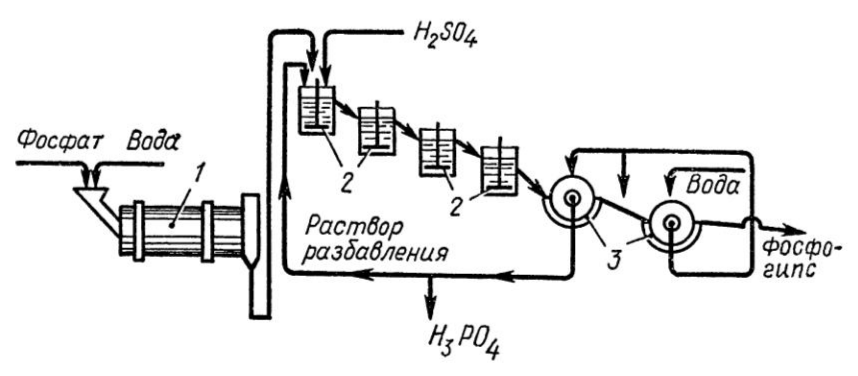


Рис. 15. Схема производства экстракционной фосфорной кислоты:
1 — мельница для размола фосфата; 2 — экстракторы; 3 — вакуум-фильтры.

Экстракционая фосфорная кислота получается разложением природных фосфатов серной кислотой, взятой в достаточном количестве.

Процесс получения экстракционной фосфорной кислоты H_3PO_4 сводится к извлечению (экстрагированию) P_2O_5 из природных фосфатов:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 3H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 3CaSO_4$$

При работе с фторапатитами процесс протекает так:

$$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 4H_2SO_4 = 2H_3PO_4 + 4CaSO_4 + 2HF$$

Сульфат кальция получается в виде его кристаллогидрата $CaSO_4 \cdot 2H_2O$.

После экстракции фосфорную кислоту с растворенными в ней примесями отделяют от осадка, состоящего из гипса и неразложенной части фосфата.

Такой осадок носит название фосфогипса и отделяется фильтрованием или декантацией.

Схема производства экстракционной фосфорной кислоты представлена на рис 15. Процесс экстракции осуществляется непрерывно в четырех или шести экстракторах *2*, последовательно соединенных друг с другом и расположенных последовательно один ниже другого.

Фосфатная мука из мельницы *1* и раствор фосфорной кислоты, разбавленный промывными водами, с вакуум-фильтра поступают непрерывно в первый экстрактор. Серная кислота либо вводится непрерывно вся в первый экстрактор, либо часть ее (10—15%) поступает во второй экстрактор.

Отделение фосфорной кислоты от фосфогипса производится на вакуум-фильтрах *3* или в сгустителях непрерывного действия.

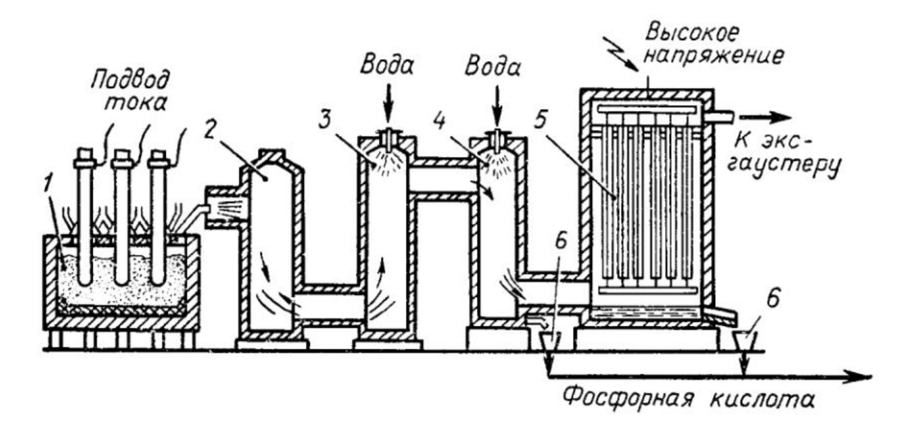


Рис. 16. Схема производства термической фосфорной кислоты:

1 — электрическая печь для возгонки фосфата; 2 — камера окисления; 3 и 4 — оросительные башни; 5 — электрофильтр для осаждения фосфорной кислоты; 6 — сборники для фосфорной кислоты.

Термическая фосфорная кислота получается окислением элементарного фосфора. Фосфор в свою очередь получается в процессе восстановления фосфата кальция:

$$Ca_3(PO_4)_2 + 5C + nSiO_2 = 2P + 5CO + 3CaO \cdot nSiO_2,$$

где $n = 2{,}5$—$3{,}5$. Эта реакция протекает при 1400—1600 °С и сопровождается поглощением большого количества тепла (1358,5 *кдж* при $n = 3$).

При достаточном количестве воздуха фосфор образует при сгорании фосфорный ангидрид:

$$4P + 5O_2 = 2P_2O_5$$

Фосфорный же ангидрид при взаимодействии с водой при температуре около 1000 °С образует сначала метафосфорную кислоту, переходящую затем при охлаждении и наличии достаточного количества воды в ортофосфорную кислоту:

$$2P_2O_5 + 2H_2O = 4HPO_3$$

$$HPO_3 + H_2O = H_3PO_4$$

Технологическая схема получения термической фосфорной кислоты изображена на рисунке 16. Исходные материалы — природный фосфат и восстановитель (кокс, антрацит) — предварительно дробят, сушат и отсеивают от пыли. После смешения в определенном соотношении их загружают в электропечь, в нижней части которой происходит процесс восстановления. Возогнанный фосфор окисляют в камере окисления. Продукты горения охлаждаются и образуют с водой фосфорную кислоту в оросительных башнях. Пре-

имуществом термического метода получения фосфорной кислоты по сравнению с экстракционным является использование различных фосфоритов без предварительного их обогащения. Недостатком же этого метода является высокий расход электроэнергии.

ПРОИЗВОДСТВО ПРЕЦИПИТАТА

Преципитат представляет собой фосфорное удобрение, состоящее в основном из цитраторастворимого гидрофосфата кальция $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$. По внешнему виду он представляет собой сухой сыпучий белый порошок.

Преципитат (от лат. praecipitatum — осадок) получается путем осаждения известняком или известью фосфорной кислоты из раствора. В начале преципитирования (осаждения) известь или известняк полностью растворяются в фосфорной кислоте, образуя в растворе дигидрофосфат кальция:

$$2H_3PO_4 + Ca(OH)_2 = Ca(H_2PO_4)_2 + 2H_2O$$

$$2H_3PO_4 + CaCO_3 = Ca(H_2PO_4)_2 + CO_2 + H_2O$$

При дальнейшем прибавлении извести или известняка дигидрофосфат кальция реагирует с ними, образуя гидрофосфат кальция.

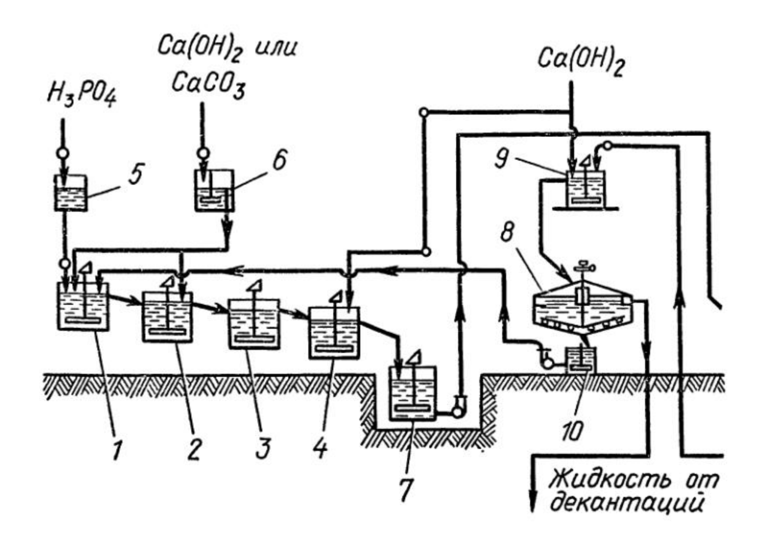


Рис. 17. Схема производства преципитата:

1, 2, 3, 4 — преципитаторы; 5 — дозатор фосфорной кислоты; 6 — дозатор известкового молока или суспензии известняка; 7 — сборник преципитатной пульпы; 8 — сгуститель; 9 — бачок для

Гидрофосфат кальция выпадает в осадок:

$$Ca(H_2PO_4)_2 + Ca(OH)_2 = 2CaHPO_4 + 2H_2O$$

$$Ca(H_2PO_4)_2 + CaCO_3 = 2CaHPO_4 + CO_2 + H_2O$$

Производство преципитата осуществляется по периодической или непрерывной схеме, в одну или две фазы.

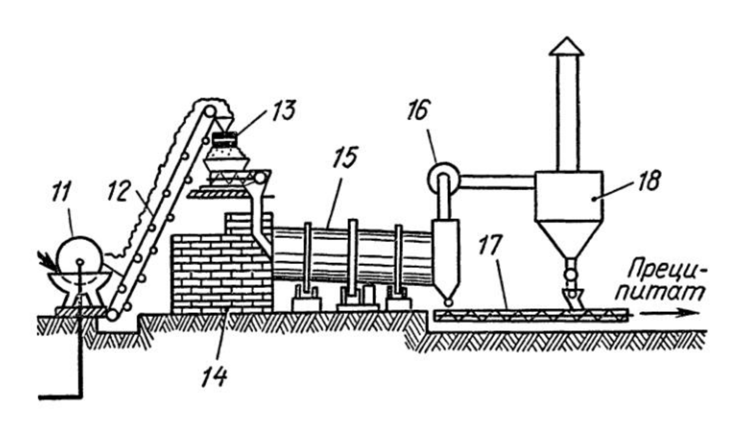
Непрерывная однофазная схема получения преципитата изображена на рисунке 17. Система состоит из четырех последовательно расположенных один ниже другого преципитаторов (аппарат, в котором происходит осаждение преципитата).

Фосфорная кислота из дозатора *5* непрерывно поступает в первый преципитатор. Суспензия известняка из дозатора *6* распределяется между первым и вторым преципитаторами. В третьем преципитаторе происходит доразложение известняка фосфорной кислотой. Известковое молоко поступает в последний по ходу четвертый преципитатор, откуда преципитатная пульпа через сборник *7* по желобам поступает в корыта вакуум-фильтра *11*.

Отфильтрованный сырой преципитат сваливается с фильтров на ленточные транспортеры *12* и оттуда поступает в сушильные барабаны *15*. Высушенный преципитат передается на склад, где он подвергается дроблению, после чего его упаковывают.

ПРОИЗВОДСТВО ДВОЙНОГО СУПЕРФОСФАТА

Двойной суперфосфат представляет собой продукт разложения природного фосфата фосфорной кислотой. Двойной суперфосфат — концентрированное удобрение, содержащее от 38 до 50% P_2O_5 в основном в виде дигидрофосфата кальция, т. е. в водораствори-



доосаждения P_2O_5 из фильтрата; 10 — сборник для сгущенной пульпы; 11 — вакуум-фильтр; 12 — транспортерная лента; 13 — питатель сырого преципитата; 14 — топка; 15 — сушильный барабан; 16 — вентилятор; 17 — шнек; 18 — циклон.

мой форме. В отличие от простого суперфосфата двойной суперфосфат не содержит балласта в виде сульфата кальция.

Процесс образования двойного суперфосфата можно представить следующими основными уравнениями:

$$Ca_3(PO_4)_2 \cdot CaF_2 + 6H_3PO_4 + 4H_2O = 4[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O] + 2HF$$

$$Ca_3(PO_4)_2 + 4H_3PO_4 + 3H_2O = 3[Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O]$$

$$CaCO_3 + 2H_3PO_4 = Ca(H_2PO_4)_2 \cdot H_2O + CO_2$$

Для каждого вида природного фосфата необходимое количество фосфорной кислоты определяется опытным путем.

Существует несколько технологических схем производства двойного суперфосфата. Наиболее простой является периодическая схема, сходная со схемой производства простого суперфосфата. Для переработки же апатитового сырья эта схема непригодна, так как получающийся из него двойной суперфосфат быстро твердеет и становится очень плотным. Поэтому в случае этого сырья применяется непрерывная схема (рис. 18) с ленточным конвейером вместо камеры.

Апатитовый концентрат с транспортера *2* и фосфорная кислота из дозатора *4* непрерывно поступают в бак *5* с вертикальной мешалкой для предварительного смешивания в течение 1—2 *мин.*

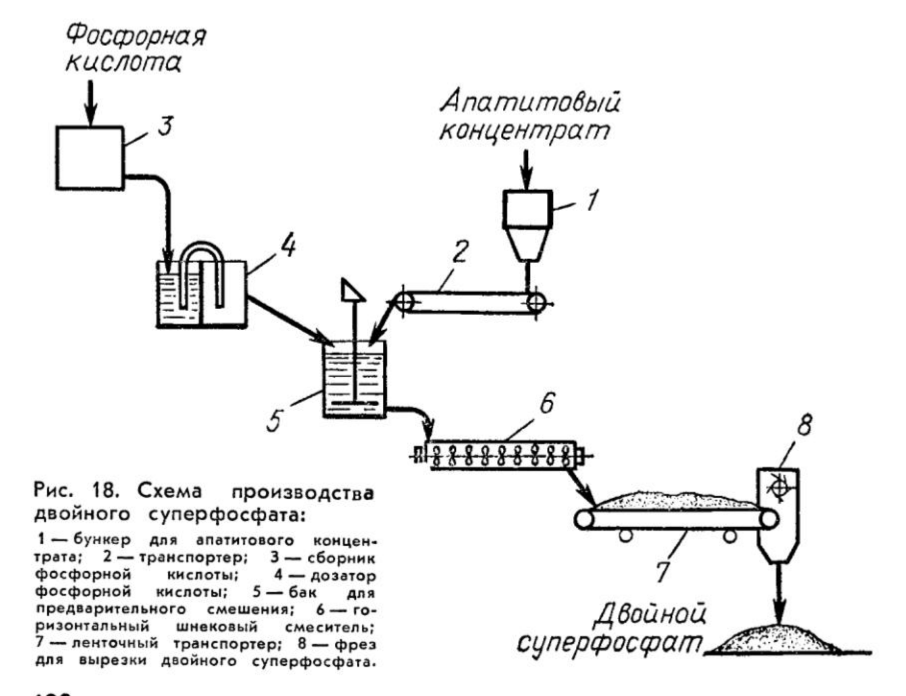


Рис. 18. Схема производства двойного суперфосфата:

1 — бункер для апатитового концентрата; 2 — транспортер; 3 — сборник фосфорной кислоты; 4 — дозатор фосфорной кислоты; 5 — бак для предварительного смешения; 6 — горизонтальный шнековый смеситель; 7 — ленточный транспортер; 8 — фрез для вырезки двойного суперфосфата.

Из бака пульпа непрерывно стекает в горизонтальный шнековый смеситель *6*, где она дополнительно перемешивается и перемещается к медленно движущемуся резиновому ленточному транспортеру *7*.

На ленту поступает уже густая, едва текучая масса, где она в течение 1—2 *ч* затвердевает.

Затвердевший двойной суперфосфат срезается с транспортера фрезом *8* и транспортным механизмом передается на склад для дозревания.

ПРОИЗВОДСТВО АММОФОСА

Фосфат аммония — аммофос — представляет собой продукт взаимодействия фосфорной кислоты с аммиаком. Фосфорная кислота образует с аммиаком три соли: фосфат аммония, гидрофосфат аммония и дигидрофосфат аммония соответственно следующим уравнениям:

$$H_3PO_4 + 3NH_3 = (NH_4)_3PO_4$$

$$H_3PO_4 + 2NH_3 = (NH_4)_2HPO_4$$

$$H_3PO_4 + NH_3 = NH_4H_2PO_4$$

В качестве удобрений применяют вторую и третью соли.

В фосфорно-азотном удобрении желательно иметь определенное отношение $N : P_2O_5$. Для условий средней полосы наиболее благоприятным будет отношение, равное 1 :1,5. В дигидрофосфате аммония это отношение равно 1:5, а в гидрофосфате — 1:1,25. Обычно в качестве удобрения выпускаются фосфаты аммония, состоящие из смеси этих двух солей. Их и называют сокращенно аммофосом. По содержанию питательных веществ аммофос является одним из наиболее концентрированных удобрений. Он содержит 50—70% питательных веществ ($N + P_2O_5$).
Аммофос выпускается в виде гранул размером от 0,8 до 1,7 *мм* или от 1,5 до 3 *мм*.

ПРОИЗВОДСТВО АММИАЧНОЙ СЕЛИТРЫ

Аммиачная селитра NH_4NO_3 в чистом виде представляет собой белое кристаллическое вещество, хорошо растворяющееся в воде. При высоких температурах (начиная с 300 °С) она взрывоопасна. Аммиачная селитра является основным азотным удобрением, применяемым в сельском хозяйстве. Азот в ней находится в аммонийной (NH_4^+) и нитратной (NO_3^-) формах. Азот аммонийной группы медленно усваивается растениями и действует в течение продолжительного времени. Нитратный же азот усваивается быстро, давая всходам необходимый для роста азот. По своему дей-

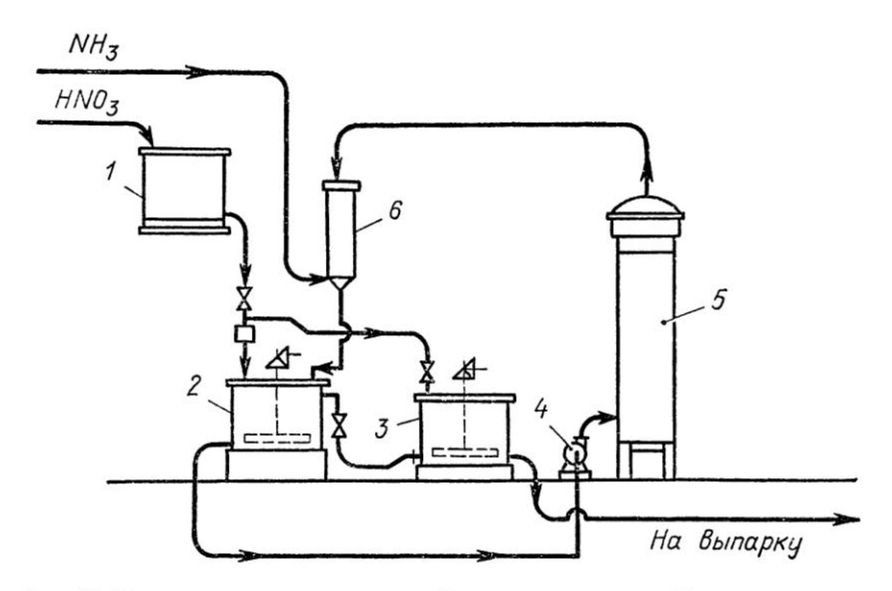


Рис. 19. Схема производства аммиачной селитры по методу Удэ:

1 — напорный бак азотной кислоты; 2 — нейтрализатор; 3 — донейтрализатор; 4 — насос; 5 — холодильник; 6 — полочный абсорбер.

ствию на урожайность растений аммиачная селитра занимает одно из первых мест среди всех азотных удобрений.

Широкому применению аммиачной селитры в сельском хозяйстве препятствуют такие ее свойства: гигроскопичность и слеживаемость.

Сырьем для производства аммиачной селитры служат аммиак и азотная кислота, т. е. она представляет собой фактически продукт нейтрализации аммиака азотной кислотой.

В зависимости от способа производства аммиачная селитра выпускается в виде чешуек или гранул.

Производственный процесс получения аммиачной селитры состоит из двух основных операций: 1) нейтрализации аммиака азотной кислотой; 2) переработки полученного раствора или плава аммиачной селитры в сухой продукт.

Процесс образования аммиачной селитры при взаимодействии аммиака с азотной кислотой протекает с выделением теплоты:

$$NH_3 + HNO_3 = NH_4NO_3 + 145 \textit{ дж}$$

Существует несколько технологических схем нейтрализации аммиака азотной кислотой: схема Удэ, схема с выпариванием раствора в вакуум-испарителе нейтрализация под повышенным давлением, нейтрализация под атмосферным давлением и др. Разберем вкратце первую схему (рис. 19).

Азотная кислота из напорного бака *1* через контрольный фонарь поступает в мешалку-нейтрализатор *2*. В этот нейтрализатор

из абсорбера *6* непрерывно поступает насыщенный аммиаком раствор аммиачной селитры. В нейтрализаторе *2* происходит нейтрализация этого раствора кислотой. Температура при этом поднимается до 70—80° С.

Горячий раствор насосом *4* подается в холодильник *5*, где охлаждается до 45° С. Охлажденный раствор поступает на орошение полочного абсорбера *6*, где насыщается подаваемым под атмосферным давлением аммиаком.

Таким образом, тепло реакции отводится из зоны реакции. Образующийся в нейтрализаторе *2* раствор аммиачной селитры с небольшим избытком аммиака передается по переливной трубе в мешалку-донейтрализатор *3*. Готовый раствор аммиачной селитры поступает на выпарку.

Следующая стадия получения аммиачной селитры — переработка раствора в сухой продукт выпаркой. Существует также несколько технологических схем выпарки: схема Кестнера, схема Удэ и др.

ПРОИЗВОДСТВО СУЛЬФАТА АММОНИЯ

Сульфат аммония является одним из распространенных видов азотных удобрений. Сульфат аммония представляет собой белые прозрачные кристаллы, хорошо растворяется в воде, устойчив при высоких температурах.

Сульфат аммония — одно из самых первых искусственно полученных удобрений, но особое развитие его производство получило после осуществления в промышленности каталитического синтеза аммиака в 1913 г.

Сульфат аммония получается при взаимодействии газообразного аммиака с серной кислотой:

$$2NH_3 + H_2SO_4 = (NH_4)_2SO_4$$

Существует несколько технологических схем получения сульфата аммония: производство по полупрямому способу (в этом способе используется аммиак коксохимических производств); получение сульфата аммония из синтетического аммиака; получение сульфата аммония сухим способом по Фаузеру. Разберем вкратце первый способ (из аммиака коксохимических производств).

На рисунке 20 представлена установка, состоящая из сатуратора *2*, инжектора *4*, циркуляционного бака *8*, ловушки 2 и центрифуги *7*.

Основной реакционный аппарат — сатуратор — представляет собой закрытый цилиндрический сосуд с коническим дном. Сатуратор выложен изнутри листовым свинцом.

Газообразный аммиак поступает в сатуратор через отверстия в чугунной крышке, пройдя предварительно подогреватель *1*, где он нагревается до 60—70 °С.

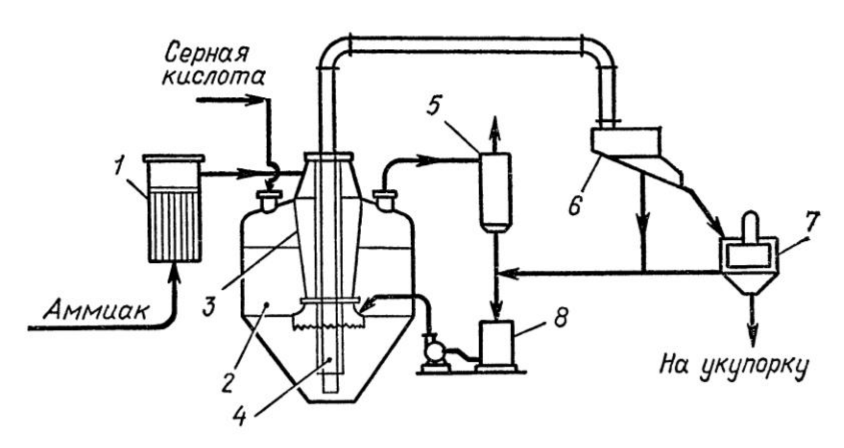


Рис. 20. Схема производства сульфата аммония:

1 — подогреватель аммиака; 2 — сатуратор; 3 — барботажная труба сатуратора; 4 — инжектор; 5 — ловушка; 6 — кристаллоприемник; 7 — центрифуга; 8 — циркуляционный бак.

Серная кислота из резервуара поступает в мерный бачок, откуда стекает в контрольный бак, сообщающийся с сатуратором. Из контрольного бака серная кислота поступает в верхнюю часть сатуратора.

Образующийся в сатураторе раствор сульфата аммония нагревается за счет тепла реакции. Пары воды, выделяющиеся при этом, проходят в ловушку *5* и отводятся в атмосферу. Насыщенный раствор сульфата аммония периодически подается инжектором в кристаллоприемник *6*, который представляет собой деревянный, закрытый со всех сторон лоток, выложенный изнутри свинцом. Жидкость, содержащая кристаллы сульфата аммония, отстаивается в кристаллоприемнике. Кристаллы оседают, а осветленный раствор стекает через сливной карман в циркуляционный бак *8*. Осевшая соль подается в центрифугу *7*, где кристаллы отделяются от маточного раствора при вращении барабана со скоростью 600—800 *об/мин*.

Готовый продукт выгребают из центрифуги лопатами или при помощи специального приспособления и подают на склад.

ПРОИЗВОДСТВО НАТРИЕВОЙ СЕЛИТРЫ

С развитием производства синтетического аммиака чилийскую селитру в большинстве стран стал вытеснять синтетический нитрат натрия. Его обычно получают двумя методами: 1) нейтрализацией азотной кислоты содой:

$$2HNO_3 + Na_2CO_3 = 2NaNO_3 + CO_2 + H_2O$$

2) поглощением оксидов азота содой.

В настоящее время применяется главным образом метод получения нитрата натрия поглощением оксидов азота раствором соды. При этом обычно получается смесь нитрата натрия $NaNO_3$ и нитрита натрия $NaNO_2$ (нитрат-нитрит натрия).

Для получения чистого нитрата этот раствор обрабатывается азотной кислотой. Эта операция называется инверсией. При этом протекает следующая реакция:

$$3NaNO_2 + 2HNO_3 = 3NaNO_3 + 2NO + H_2O$$

Таковы технологические схемы производства основных видов минеральный удобрений, применяемых в Советском Союзе и за рубежом.

С. И. Вольфкович

Д. Н. ПРЯНИШНИКОВ И РАЗВИТИЕ ПРОМЫШЛЕННОСТИ УДОБРЕНИЙ В СССР

Академик Дмитрий Николаевич Прянишников (1865—1948) — химик, биохимик, физиолог растений и агроном, широко известен как один из основоположников химизации отечественного сельского хозяйства, внесший выдающийся вклад в создание и развитие советской промышленности минеральных удобрений.

Когда Дмитрий Николаевич начал закладывать в нашей стране первые кирпичи того здания, которое ныне именуется химизацией земледелия, среди немногочисленных агрономов того времени были широко распространены взгляды о своеобразии естественноисторических условий русского сельского хозяйства, которое следует якобы вести экстенсивно и в котором применение удобрений будто бы нерентабельно.

Результаты опытов с удобрениями, проведенных у нас Менделеевым, Тимирязевым, Энгельгардтом и другими, слабо проникали в толщу крестьянства и даже в агрономические круги, плохо разбиравшиеся в агрохимии и поэтому мало ее ценившие. Господствовало мнение об ограниченности в России крупных залежей фосфоритов, пригодных для химической переработки, и о полном отсутствии у нас месторождений калиевых солей. До 1908 г. у нас никто систематически не занимался горногеологическими разведками фосфоритов, а химиков-технологов, знакомых с производством суперфосфата, было всего четыре-пять человек.

В то время в России существовало лишь шесть карликовых, по современным понятиям, сернокислотных и суперфосфатных заводов, расположенных главным образом на Западе — в Прибалтике, Польше и на Украине, работавших на импортных колчеданах и



Дмитрий Николаевич Прянишников (1865—1948).

фосфоритах[1]. Одновременно в Россию ввозили из-за границы готовый суперфосфат. Ввозили томасшлак, сульфат аммония, чилийскую селитру, калийные соли.

Размеры отечественного производства и импорта суперфосфата до первой мировой войны были таковы, что ныне один наш завод выпускает в год больше продукции, чем все вместе взятые заводы дореволюционной России Калийной и азотной промышленности тогда в нашей стране вовсе не существовало. Все известные в то время русские месторождения фосфоритов, за исключением подольских, были низкокачественные и привлекали больше внимание строителей дорог в качестве камней-булыжников, чем химиков. Чтобы представить себе положение отечественной сырьевой базы того времени, достаточно напомнить, что запасы известных тогда фосфоритных месторождений России составляли несколько миллионов тонн и не имели промышленной квалификации, а теперь они составляют много миллиардов тонн Вся дореволюционная химическая промышленность по капиталовложениям составляла только малую долю от современной химической промышленности.

На соответствующем уровне находилось и сельское хозяйство, урожайность которого, как известно, стояла едва ли не на последнем месте в Европе. Продукция зерна на душу населения соответствовала уровню стран, ввозящих хлеб, а не вывозящих его. По этому поводу Д. Н. Прянишников с грустью писал: «... в старую формулу «Россия — страна земледельческая» мы должны внести весьма существенную поправку, а именно: «Старая Россия была страной отменно плохого земледелия, и только потому, что с промышленностью обстояло еще хуже, приходилось ее называть в относительном смысле страной земледельческой»[2].

Остатки реакционных взглядов многих агрономов того времени о нерентабельности применения в России минеральных удобрений (несмотря на несоответствие новым опытным данным, тогда немно-

---

[1] За исключением подольских (украинских) фосфоритов.

[2] Д. Н. Прянишников. Основные задачи в области химизации земледелия. В кн: «Справочник по удобрениям». М., Госхимтехиздат, 1933, стр. XI—XII.

гочисленным) сохранились в некоторых агрономических кругах и после революции, пока указания партии и правительства о необходимости широкого применения удобрений не выбили почву из-под ног у этих странных «радетелей» нашего земледелия.

В такой обстановке Д. Н. Прянишников начал свою историческую борьбу за химизацию земледелия, отцом которой он бесспорно является. Здесь уместно вспомнить, что слово «химизация» было впервые предложено Д.Н. Прянишниковым вскоре после Октябрьской революции; по аналогии с электрификацией он предложил термин «химификация», который затем превратился в «химизацию».

Отсутствие в нашей стране в начале XX в. химиков-технологов — специалистов по производству минеральных удобрений, достаточно хорошо знакомых с условиями переработки низкокачественного фосфатного сырья в удобрения (за исключением академика Э. В. Брицке, тогда доцента Рижского политехнического института), грозило отодвинуть разрешение проблемы строительства отечественной фосфатотуковой промышленности на ряд лет. Д. Н. Прянишников не мог примириться с этим, и будучи не только агрономом, но и химиком, закончившим Московский университет, в 1908 г. он сам берется за разработку химико-технологических вопросов переработки наших низкокачественных фосфоритов.

Он привлекает ряд энергичных молодых химиков, агрономов и даже студентов и вместе с ними приступает к постановке лабораторных, а потом и некоторых полузаводских опытов по переработке русских фосфоритов на суперфосфат, преципитат, двойной и обогащенный суперфосфат, термофосфат и другие удобрения.

Эти работы были начаты в обстановке скептицизма и неверия, в условиях конкуренции иностранной промышленности. В 1908—1909 гг. департамент земледелия отпустил Д Н. Прянишникову на агрономические и химико-технологические опыты 5 тыс. руб. И вот уже в 1909—1910 гг. Д. Н Прянишников совместно с В. П. Кочетковым начинают ставить полузаводские опыты получения суперфосфата из костромских и вятских фосфоритов на кинешемском и вятском заводах.

В то время явилось большим достижением, что из русских фосфоритов низкого качества им удалось получить суперфосфат с содержанием до 12—13% водорастворимой P_2O_5. В результате опытов кинешемский завод перешел на производство суперфосфата из местного сырья; вятский же завод Ушкова тогда отказался от организации производства, указывая на отсутствие спроса на суперфосфат на Урале[1]. Через несколько лет Пермское и Вятское земства

---

[1] В своем обзоре «О химической переработке наших фосфоритов (по данным опытов 1909—1919 гг.)», напечатанном в «Научно-техническом вестнике» (1921, № 2), Д. Н. Прянишников отмечает, что опыты земских агрономов показали хорошие результаты применения суперфосфата на Урале и что малый сбыт его зависит от высоких цен на суперфосфат, привозившийся из Риги.

все же приступили к постройке суперфосфатного завода для переработки вятского фосфорита.

В дальнейшем в лаборатории Д. Н. Прянишникова был испытан в качестве сырья для производства суперфосфата и ряд других фосфоритов — саратовского, московского и других месторождений, причем для этой цели была специально разработана методика лабораторных опытов, сравнительно близко отвечавшая условиям производства в большом масштабе.

В 1920—1922 гг. начинаются систематические исследовательские работы в технологических лабораториях созданного в 1919 г. Научного института по удобрениям.

Вскоре после Великой Октябрьской социалистической революции Советское правительство обратило серьезнейшее внимание на организацию отечественной промышленности минеральных удобрений. При химическом отделе Высшего Совета Народного Хозяйства (ВСНХ) была создана специальная комиссия по разработке мероприятий для организации туковой промышленности; развил свою работу организованный в конце первой мировой войны Общественный комитет по делам удобрений, состоявший из наиболее крупных специалистов — агрономов, геологов и технологов. По их инициативе в 1919 г. при ВСНХ был создан комплексный Научный институт по удобрениям (НИУ). Основные научные исследования в институте возглавили: Д. Н. Прянишников — агрохимические работы; Я. В. Самойлов — директор и руководитель горногеологических работ[1]; Э. В. Брицке — руководитель технологических работ. В связи с созданием этого института Д. Н. Прянишников с 1920—1921 г. прекращает лабораторные опыты по химической переработке фосфоритов (которые сосредотачиваются в ряде лабораторий этого института), не прерывая, однако, тесной связи с туковой промышленностью, проявляя к ней постоянный интерес и участвуя в разрешении ряда важнейших вопросов нашего строительства.

В НИУ Дмитрий Николаевич передал кадры своей лаборатории и в течение ряда лет организовывал широкие вегетационные и полевые работы и вовлек в коллективную с институтом работу многочисленные опытные станции Наркомзема. Наряду с этим в институте были развернуты исследования по физиологии растений, почвоведению и микробиологии.

Благодаря авторитету, которым пользовались Д. Н. Прянишников и его школа, и большой работе, развернутой в НИУ им и его сотрудниками, институт вскоре сделался мощным центром советской агрохимии. Здесь под общим руководством Д. Н. Прянишникова была проведена известная всем специалистам большая коллективная и многолетняя серия географических опытов с минеральными удобрениями, давших основной материал для планирования производства

---

[1] После смерти Я. В. Самойлова в 1925 г. институту было присвоено его имя.

и применения минеральных удобрений в 1, 2 и 3-й пятилетках. Институтом были подняты и доведены до практической реализации мероприятия по известкованию почв, по условиям эффективного применения фосфоритной муки, растительной золы, советских калийных солей, торфа, по рациональному применению навоза и др. Здесь ежегодно собирались всесоюзные агрономические совещания, на которых было представлено большинство опытных станций Наркомзема, занимавшихся изучением удобрений. Институт стал также центром пропаганды химизации нашего земледелия.

В 1931 г. на базе кадров агрохимического отдела НИУ и кафедры Д. Н. Прянишникова в Тимирязевской академии был организован новый Институт удобрений, агротехники и агропочвоведения (ВИУАА) в системе Всесоюзной Академии сельскохозяйственных наук имени В. И. Ленина. В организации и руководстве агрохимическими работами этого института Дмитрий Николаевич также принимал активное участие. Правительство присвоило этому институту имя Д. Н. Прянишникова.

В течение многих лет Д. Н. Прянишников проявлял особенный интерес к вопросам азотного питания растений и отсюда — к формам азотных удобрений. Интерес этот определялся как теоретической стороной вопроса, так и тем огромным практическим назначением, которое Д. Н. Прянишников придавал использованию азота воздуха с помощью бобовых растений и созданию у нас мощной промышленности связанного азота как базы снабжения сельского хозяйства и укрепления обороноспособности страны.

Роль аммиака в растении была исследована Д. Н. Прянишниковым многосторонне на многих объектах. Ему удалось связать казавшийся раньше столь далеким вопрос о распаде белков при прорастании и образовании аспарагина с вопросами об усвоении аммиачных солей растениями и установить, что аммиак, давая начало амидам и не проходя стадию нитрификации, является источником азотистого питания растений. Результаты этих работ изложены им в замечательной работе «Азот в жизни растений и земледелии СССР» и в ряде других печатных работ. В дальнейшем агрохимический отдел НИУ[1] провел большие исследования по оценке различных форм азотных удобрений, установив в результате многолетних опытов ряд новых фактов, имеющих большое значение для выбора ассортимента продукции азотно-туковых заводов. Он многое сделал для организации и развития в СССР производства синтетического аммиака и впервые предложил применить в качестве азотного удобрения аммиачную селитру и поставил задачу развития производства синтетической мочевины.

Никогда не угасавший у Д. Н. Прянишникова интерес к промышленности, к ее росту, трудностям и достижениям проявлялся каждодневно. Как только стали известны результаты открытий

---

[1] С 1934 г.— Научный институт по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ).

верхнекамских калийных солей, хибинских апатитов, фосфоритов Кара-Тау и др., Дмитрий Николаевич спешит разными путями изучить и использовать новые возможности в интересах сельского хозяйства.

Его постоянная активная помощь в планировании нашей туковой промышленности и сельского хозяйства, вместе с его огромной научной и педагогической работой, была не раз оценена правительством, наградившим его двумя орденами Ленина, тремя орденами Трудового Красного Знамени, орденом Отечественной войны I степени и, наконец, званием Героя Социалистического Труда.

Зная прекрасно иностранную практику применения удобрений, тщательно изучая все новое в этой области, Д. Н. Прянишников не был склонен переоценивать иностранный опыт, он его умело и критически использовал. В каждом новом вопросе он стремился разобраться самостоятельно, с технической и экономической стороны, после чего разрешал его инициативно и часто оригинально. Поэтому, когда в некоторых вопросах между представителями сельского хозяйства и промышленности возникали споры об ассортименте будущей продукции азотных или других туковых заводов, то наиболее объективным и высококвалифицированным арбитром являлся Д. Н. Прянишников. При этом он был осторожен в выводах, но, придя к ним, отстаивал их со всей страстью убежденного до конца в своей правоте исследователя.

Каждое новое мероприятие в промышленности или в сельском хозяйстве он проверял «с карандашом в руках», подсчитывая его экономичность и перспективное значение.

Во время Великой Отечественной войны Д. Н. Прянишников неутомимо работал над разрешением задачи повышения урожаев хлопка, сахарной свеклы и других культур в Средней Азии и Сибири; он внес ряд ценных предложений по повышению их урожайности.

Вместе с группой других химиков Д. Н. Прянишников явился одним из инициаторов организации Комитета по химизации народного хозяйства СССР и активно участовал в его работе.

Внимательный к ученикам и сотрудникам, Дмитрий Николаевич быстро выдвигал способную молодежь на самостоятельную работу. В результате многие кафедры земледелия, агрохимии, растениеводства в нашей стране заняты профессорами, прошедшими «прянишниковскую» школу. Сотни, вернее, тысячи его учеников занимают руководящие посты в социалистическом сельском хозяйстве, в опытных и научно-исследовательских учреждениях.

Выдающийся ученик К. А. Тимирязева Д. Н. Прянишников выполнял заветы своего учителя, не отделял науку от жизни, теорию от практики, черпал из нее тематику для исследовательской работы, оплодотворял ею преподавание и широко пропагандировал ее выводы. Учебники Д. Н. Прянишникова «Учение об удобрении» и «Агрохимия», широко известные не только у нас, но и за границей, выдержавшие по нескольку изданий, насыщены выводами из исследовательских работ его лаборатории, данными советских

научно-исследовательских институтов и опытных станций, причем наряду с агрохимическими сведениями они содержат современные данные, обновляемые в каждом издании, по химии и технологии минеральных удобрений.

Теперь, когда наша страна уже имеет мощную, быстро развивающуюся туковую промышленность и самое крупное социалистическое сельское хозяйство, инженеры, химики и техники вместе с агрономами и широкими кругами трудящихся с благодарностью оценивают более чем полувековой творческий труд Дмитрия Николаевича, отдавшего свою творческую энергию для обеспечения нового строительства и положившего начало научно-исследовательской работе в области производства и применения минеральных удобрений в нашей стране.

Освещая выдающуюся деятельность Д. Н. Прянишникова в развитии отечественной промышленности удобрений, нельзя не указать на его фундаментальные теоретические исследования основных биохимических процессов в растениях, особенно происхождения и превращений в них азота. Он впервые установил, что конечным продуктом белкового обмена в растениях является аспарагин подобно тому, как мочевина — в обмене животного организма, доказал, что аммиак является основой обмена азотистых веществ в растениях. Вопреки представлениям ряда ученых, Д. Н. Прянишников показал целесообразность применения в качестве азотных удобрений не только нитратных, но аммиачных и амидных форм удобрений.

Д. Н. Прянишникову выпало на долю счастье увидеть реализацию многих своих предложений в земледелии, промышленности и высшей школе, видеть плодотворный труд своих учеников.

Д. Н. Прянишников достойно развивал дело Тимирязева и Менделеева, активно, творчески участвовал в борьбе за светлое будущее нашей Родины.

IV. УГЛЕРОД И КРЕМНИЙ

Д. Н. Трифонов

РЯД ВОЛШЕБНЫХ ИЗМЕНЕНИЙ

Как легко и свободно дышится после грозы! Грозовой ливень основательно промыл воздух, прогнал духоту и принес свежесть, такую желанную после знойного летнего дня. Мир словно обновился. И, с наслаждением вдыхая прохладный воздух, вы ощущаете, что он как будто приобрел новый аромат. Запах свежести... Нет, это отнюдь не поэтический образ.

При грозовом разряде в атмосфере образуется газообразное вещество — озон. Само его название происходит от греческого слова οζω, означающего «пахну». Именно он и является носителем своеобразного аромата свежести. Для очистки воздуха в помещениях часто применяют искусственное озонирование.

Правда, не прошло еще и двухсот лет, как человек познакомился с озоном. В 1785 г. голландский физик Мартин ван Марум пропускал электрический разряд через трубку, наполненную кислородом. Он не наблюдал никаких внешних эффектов, но зато выяснил, что кислород словно приобрел новое качество. Соприкасаясь с ним, ртуть моментально теряла свой блеск. Обычный же кислород такого действия не производил.

Голландскому ученому не пришло в голову, что ему удалось получить неизвестное ранее газообразное вещество. В те далекие годы химия газов только-только становилась на ноги. И даже было неизвестно, из чего состоит атмосфера.

Подлинным открывателем озона стал крупный датский ученый Христиан Шёнбейн. Это произошло в 1840 г. Х. Шёнбейн доказал, что при электрическом разряде в кислороде образуется новый газ, и назвал его озоном.

Но химики долго еще сомневались, что же такое озон. Быть может, это какое-нибудь соединение кислорода с другим химическим элементом? Все оказалось и проще и сложнее. А в химии появилось новое понятие — аллотропия.

И кислород и озон — это простые вещества, состоящие из одного и того же химического элемента, который занимает восьмую клетку в периодической системе Д. И. Менделеева. Но молекула кислорода O_2 содержит два атома этого элемента, а молекула озона O_3 — три.

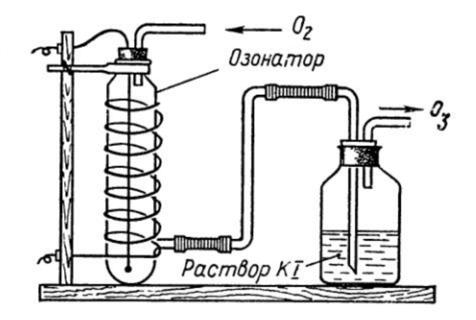


Рис. 21. Лабораторный озонатор.

Вот такая способность химического элемента существовать в виде нескольких простых веществ получила название *аллотропии* от греческих слов, означающих буквально «другое направление». Это название предложил в 1840 г. шведский ученый Иенс Берцелиус.

Простые вещества — кислород и озон — по своему составу отличаются лишь на один атом кислорода. (Озон получают из кислорода в озонаторах, рис. 21.) Разница же между ними велика. Без кислорода жизнь невозможна; озон же в больших концентрациях способен убить все живое. Он является сильнейшим окислителем, уступая в своей ярости разве что фтору. Соприкасаясь с органическими веществами, он моментально разрушает их.

Но вот парадокс: оказывается, жизнь на Земле в неменьшей степени обязана и озону. Если бы все ультрафиолетовые лучи, которые посылает Солнце, достигали земной поверхности, то наша планета представляла бы собой мертвую пустыню. В больших дозах эти лучи губительны для живых организмов. Однако до Земли доходит лишь небольшая часть ультрафиолетового излучения. В основном оно поглощается в атмосфере на высоте 30 *км*. И поглощается оно озоном, которого в этой области атмосферы много.

Озон и кислород — простейший пример двух аллотропических видоизменений, или модификаций, одного и того же химического элемента. Вот другой пример, но, право же, не менее впечатляющий. Наверное, он вам даже хорошо известен. Просто вы не задумывались, что здесь проявляется аллотропия.

Если мы произносим слово «алмаз», то, наверное, многие из вас по привычной ассоциации скажут «графит». Да, алмаз и графит — это два различных лица одного и того же химического элемента углерода. Но различаются они не числом атомов в молекуле, а строением своих кристаллов.

Кристалл алмаза привлекает изяществом своей архитектуры: в нем все атомы углерода расположены на одинаковом расстоянии друг от друга и каждый из них помещается в центре геометрической фигуры — тетраэдра. В четырех вершинах тетраэдра находятся соседние углеродные атомы. Эта конструкция чрезвычайно

прочна, и нет поэтому в природе вещества тверже алмаза. А графит мягок, он — важнейшая составная часть карандашных грифелей — легко расслаивается на отдельные чешуйки. Это связано со строением графита: атомы углерода располагаются в параллельных плоскостях по углам правильного шестиугольника. Расстояние же между плоскостями значительно больше, чем между соседними атомами в шестиугольнике. Потому-то одна плоскость легко отделяется от другой.

Но углерод, оказывается, может выступать даже не в двух, а в трех лицах. Недавно советские ученые получили третью аллотропическую модификацию углерода — так называемый карбин. Здесь атомы углерода выстроились в одну прямую линию. В свойствах карбина обнаружилось много необычного.

Значит, аллотропия может иметь и другую причину — различное кристаллическое строение простых веществ одного и того же элемента.

Есть и еще одна причина, более тонкая. Известно, что обычное железо обладает ярко выраженными магнитными свойствами. Но стоит нагреть металл до 769 °С, как с ним происходит удивительное превращение: железо перестает быть магнитом. А между тем его кристаллическая структура не изменяется. Эти аллотропические модификации получили названия α- и γ-железо. Они различаются лишь по своим физическим свойствам.

Так что же: аллотропия — это привилегия только отдельных химических элементов или явление распространенное?

Распространенное и весьма. И мы еще не знаем, в какой степени. Посудите сами: в менделеевской таблице размещается ныне 105 химических элементов. А число известных аллотропических модификаций почти в 4 раза больше. Их около четырехсот.

Путешествуя по периодической системе, мы то и дело сталкиваемся с аллотропией.

Вот к примеру фосфор. Бывает фосфор белый и фосфор красный. Они совсем не похожи друг на друга. Белый светится в темноте. С ним надо обращаться с величайшей осторожностью — это сильнейший яд. Красный фосфор безвреден и химически менее активен.

Обе модификации фосфора легко превращаются друг в друга. Белый фосфор при длительном хранении постепенно переходит в красный. Если нагревать красный фосфор, он возгоняется. А его пары, сгущаясь, вновь образуют фосфор белый.

Разница между ними — число атомов в молекуле: у белого — 2, у красного — считается, что 4, хотя, вероятно, его молекула устроена сложнее.

Стоит охладить белый фосфор до 77°С, как он образует новую бесцветную модификацию. А если его нагреть до 200 °С да еще под давлением в 12 000 *ат*, то получается удивительный черный фосфор. По внешнему виду он похож на металл, и некоторые свойства его присущи металлам. Черный фосфор хорошо проводит тепло и электричество.

Если мы добавим сюда еще и фиолетовый фосфор, то это отнюдь не будет означать, что мы исчерпали все его возможные аллотропические модификации. Сколько их в действительности, наука до конца не выяснила.

Так же многолика и сера — сосед фосфора по периодической системе. Ученые полагают, что сера характеризуется необыкновенным многообразием аллотропических видоизменений, которые различаются и по числу атомов в молекуле и по строению кристаллической решетки. Недаром серу называют наиболее удачным объектом для изучения явления аллотропии.

Даже в самой подробной медицинской энциклопедии вы не найдете такой болезни — «оловянная чума». А между тем это подлинное бедствие, это страшный недуг, поражающий оловянные предметы. И едва ли можно было придумать для него более меткое название. Оно появилось в средние века. В те времена домашняя посуда изготовлялась обычно из олова или различных сплавов на основе олова. Из чистого олова делали органные трубы.

Когда наступала зима, и землю сковывали сильные морозы, люди наблюдали необычное явление. На оловянных предметах появлялись странные серые пятна, они быстро росли, захватывая все больше и больше места. И рассыпались в прах пузатые сосуды для вина, оловянные тарелки, при легком нажатии переламывались оловянные ложки, как будто они были сделаны из хрупкого стекла. Выходили из строя старинные органы в церквах. «Оловянная чума» оказывалась заразной болезнью. «Здоровые» предметы заражались ею лишь при простом соприкосновении с «больными».

Суеверные люди видели в этом бедствии кару, посылаемую богом за человеческие прегрешения.

Наука не без труда объяснила загадку «оловянной чумы». Ее причина самым тесным образом связана с явлением аллотропии.

Существует обычное, так называемое белое олово. Это вполне устойчивая при обычных условиях модификация. Но уже при 13 °С начинается ее превращение в другую — в серое олово. Этот переход происходит чрезвычайно медленно, пока температура окружающего воздуха не очень низка.

Но, когда температура резко падает, превращение развивается стремительно и при 50 °С достигает максимальной скорости. Из-за этого явления много бед претерпела антарктическая экспедиция капитана Р. Скотта. Канистры с керосином потекли, потому что «оловянная чума» разъела швы, при пайке которых использовалось олово.

Если нагреть белое олово примерно до 200 ° С, то рождается третья аллотропическая модификация металла — ромбическая. В этом состоянии олово становится настолько хрупким, что его без труда можно растереть в мельчайший порошок. Согласитесь, что в космических полетах олово — плохой помощник.

Многое еще не познано в явлении аллотропии. Ученые интенсивно изучают его. Нельзя утверждать, что все элементы перио-

дической системы могут существовать в виде различных аллотропических модификаций. Для многих же подобная многоликость является законом. Мы не знаем также всех причин, которые могут вызывать аллотропию. И их, вероятно, тоже немало, во всяком случае, не только те три, о которых мы вам рассказывали.

Поэтому в заключение мы остановимся на необычном в мире аллотропии.

Для водорода, первого элемента в менделеевской таблице, аллотропия, казалось бы неизвестна. Никаких различных модификаций водорода не существует. Но в действительности у водорода мы встречаемся с совершенно особым случаем аллотропии.

Оказывается, при обычных условиях водород представляет собой смесь двух газов. Их называют параводородом и ортоводородом. Их состав одинаков: химическая формула H_2, по химическим свойствам они неразличимы. Зато есть небольшое различие в свойствах физических. Например, параводород превращается в жидкое состояние и замерзает при более низких температурах, чем ортоводород.

Но в чем же состоит основная разница между «пара» и «орто»?

Вспомним, как устроен атом водорода: вокруг протона вращается один-единственный электрон. Протон также находится в движении вокруг собственной оси. В молекуле водорода два протона, и от того, как они вращаются друг по отношению к другу, зависит, имеем ли мы дело с параводородом или ортоводородом. Если вращение протонов происходит в одном направлении, то перед нами ортоводород. Вращение в разных направлениях характеризует параводород.

Видите, насколько глубокими могут быть причины, вызывающие аллотропию.

Сосед у водорода по таблице — во многом удивительный элемент гелий. И представьте себе, что и здесь мы встречаемся также с совершенно особым случаем аллотропии.

Для жидкого гелия ученые различают две формы: обычную (так называемый гелий-I) и необычную (гелий-II). Первая переходит во вторую при температуре —271 °С. Обычный гелий ведет себя точно так же, как и все другие газы, находящиеся в жидком состоянии. Гелий-II приобретает необычные качества. Во-первых, он обладает сверхтекучестью, т. е. приобретает способность без трения протекать через самые узкие щели. Во-вторых, теплопроводность гелия-II неимоверно высока. Она даже превосходит теплопроводность серебра. Советский ученый Л. Д. Ландау объяснил удивительные особенности этой модификации гелия. В чем объяснение состоит, мы не будем рассказывать, потому что понять его могут только специалисты. Отметим, что здесь причина аллотропии лежит еще глубже, чем в случае орто-и параводорода.

Мы завершим наше небольшое путешествие по стране Аллотропии, перенесясь в конец периодической системы. Зададим вопрос: какой из химических элементов является наиболее изученным?

Можно дать несколько ответов, и все они будут в той или иной степени справедливы.

А вот химики, занимающиеся изучением радиоактивных элементов, отвечают так: плутоний. Вот элемент, о котором мы знаем больше, чем о каком-либо другом! Правы ли они? Пожалуй, да. Ведь плутоний — это основа атомной энергетики. В 1940 г. плутоний был искусственно получен с помощью ядерных реакций. И ни один элемент менделеевской таблицы химики не изучали так тщательно и с такой полнотой, как плутоний. Этот металл обнаружил множество удивительных свойств. Вы, должно быть, догадались, что плутоний необычен и в отношении аллотропии. Действительно, у него обнаружено 6 аллотропических модификаций, различающихся по своему кристаллическому строению. Эти модификации последовательно рождаются, если плутоний медленно нагревать до расплавления. Плутоний прямо-таки уникум. Любой из прочих металлов подобной многоликостью не обладает.

В заключение скажем: наш мир был бы гораздо беднее, если бы в нем отсутствовало такое удивительное явление, как аллотропия.

И. С. Дмитриев

МНОГОЛИКИЙ УГЛЕРОД

Алмаз по праву считается «царем камней»,— пожалуй, ни с одним из драгоценных камней не связано столько легенд, преданий и драматических историй, как с алмазом.

Обычно алмазы бесцветны, хотя встречаются и окрашенные образцы. Из окрашенных разновидностей чаще всего находят желтоватые и коричневатые, реже — зеленые, голубые и др.

Кристаллы алмаза обладают оптической изотропностью, т. е. свет в них распространяется одинаково во всех направлениях. Наиболее распространенная форма алмазных кристаллов — октаэдрическая, реже можно встретить тетраэдры и другие формы. Уникальные ювелирные свойства алмаза во многом определяются высоким показателем преломления: $n = 2{,}40 \div 2{,}48$. По твердости алмаз превосходит все известные в настоящее время вещества. Твердость алмаза по шкале Мооса [1] равна 10, абсолютная твердость алмаза почти в 100 раз больше, чем у кварца. Но высокая твердость имеет и свою оборотную сторону — столь же высокую хрупкость. В этом смысле название «алмаз» происходящее от греческго ’αδ΄αμαζ—

---

[1] В 1812 г. немецкий ученый Фридрих Моос предложил свою, ставшую затем общепринятой, шкалу твердости:

1. Тальк	3. Кальцит	5. Апатит	7. Кварц	9. Корунд
2. Гипс	4. Флюорит	6. Полевой шпат	8. Топаз	10. Алмаз

Каждый предыдущий минерал царапается последующим. Минерал, который, например, царапается апатитом, но царапает флюорит, имеет твердость 4.5.

«несокрушимый, неизменный», не вполне точно. «Сокрушить» алмаз можно ударом о какой-нибудь твердый предмет или сжиганием.

Однако в древности думали иначе. Лукреций Кар и Плиний считали, что алмаз не только не горит, но его нельзя расколоть ударом молота. «Испытание,— пишет Плиний,— производится на наковальне, на которую кладут алмаз, по которому ударяют молотом, тогда оказывается, что алмаз отталкивает молот, между тем как от удара наковальня иногда трескается»[1].

В легенде о Прометее рассказывается, что похититель огня был прикован к скале алмазными цепями. В другом известном мифе говорится об алмазном шлеме Геракла. Интересно, что и в средние века это заблуждение сохранилось. Так, например, в 1476 г. во время междуусобной войны между бургундским герцогом Карлом Смелым и французским королем Людовиком XI за Эльзас и Лотарингию швейцарские воины, сражавшиеся на стороне короля, ворвались во время одного из сражений в палатку Карла Смелого. Увидев там много драгоценностей, молва о которых ходила по всей Европе, они решили проверить их «подлинность». Все камни, напоминавшие алмазы, испытывались ударом молота. Видя, что драгоценности превращаются в порошок, швейцарцы решили, что это не алмазы.

Почему же это ошибочное мнение держалось так долго? Дело не только в том, что наука была еще тогда недостаточно развита, но и в том, что алмазы ценились очень высоко, добыча их стоила большого труда и пожертвовать алмаз на исследования охотников было мало.

В древности считали, что алмазы, как, впрочем, и другие драгоценные камни, обладают чудодейственной силой: «Человек, носящий алмазы, пользуется царской милостью, его мнение уважается всеми, он не знает болезней желудка, до глубокой старости сохраняет память и веселое расположение духа... Алмаз уничтожает действие яда, рассеивает пустые бредни, освобождает от пустых страхов»[2].

Добываемые алмазы, в основном, представляют собой маленькие кристаллики массой в доли карата. Карат — единица измерения массы алмаза, 1 карат = 200 *мг.*

Крупный алмаз массой в 20 карат — редкость, не говоря уже об алмазах массой в 500 — 600 карат и выше. Каждый такой гигант имеет свое название и, как правило, увлекательную, драматическую «биографию». Возьмем, к примеру, историю алмаза «Орлов», хранящегося ныне в Алмазном фонде СССР. Он был найден в начале XVII в. в Голконде (Индия) на прииске Коллур. Его первоначальная масса составляла около 300 карат. Это был один из двух природных осколков большого алмаза Великих Моголов — пра-

---

[1] Цит. по кн.: «Драгоценные камни». Составитель И. Святский, СПб., 1895.

[2] Там же.

вителей Индии. Шах-Джихан (1591 — 1666) — один из представителей династии Великих Моголов, приказал его перегранить, после чего масса алмаза стала равной 200 каратам. После дворцового переворота в 1657г., в результате которого Шах-Джихан попал в плен к собственному сыну — Ауренг-Зебу, захватившему власть, алмаз перешел к новому повелителю. Но у Шах-Джихана оставался еще один крупный алмаз, который достался Ауренг-Зебу только после смерти отца. В 1739 г. начался захват Индии правителем Ирана Надир-шахом Афшаром. Однако Надир-шах не остался надолго в завоеванной стране и в том же году ушел обратно в Иран, ограбив Дели и прихватив с собой огромные богатства, хранившиеся в казне Великих Моголов, в том числе и два знаменитых алмаза. При Надир-шахе наш алмаз, называвшийся раньше «Великим Моголом» получил новое имя «Дерйа-и нур» («Море света»), а его собрат стал называться «Ках-и нур» («Гора света»). После убийства Надир-шаха (1747 г.) «Дерйа-и нур» был украден одним французским гренадером и попал на рынок в Амстердам, где его и купил в 1772 г. граф Орлов в подарок Екатерине II. В России алмаз получил имя «Орлов» и был вставлен в царский скипетр.

Самым крупным из найденных алмазов был «Куллинан». Он был обнаружен 27 января 1905 года в районе г. Претория (Южная Африка). Первоначальная масса его составляла 3106 карат, т. е. 621 *г*, и стоил он 9 миллионов фунтов стерлингов. «Куллинан» был подарен английскому королю Эдуарду VII. При обработке алмаз был расколот на 105 частей, наибольшая из которых — «Звезда Африки» — масса которой 516,5 карат.

Что же представляет собой алмаз? Почему он обладает столь замечательными свойствами? Ответ на этот вопрос был получен не сразу. Первый шаг в изучении природы алмаза был сделан, по-видимому, Р. Бойлем (1627—1691), который установил, что при сильном нагревании алмаз исчезает.

В 1694 г. флорентийские академики Аверани и Торжионе сожгли алмаз, пожертвованный отцом Аверани тосканским князем Косьмой III, в фокусе вогнутого зеркала. Впоследствии такие опыты неоднократно повторялись.

Что же происходит с алмазом при нагревании, улетучивается он или сгорает?

На этот счет были разные мнения. Ювелиры и минералоги считали, что алмаз — разновидность кварца и потому не горит, а испаряется. Аналогичного мнения придерживался и учитель А. Лавуазье — Гийом Руэль[1]. Однако сам А. Лавуазье решил спор иначе. Он проделал в 1772 г. ряд блестящих опытов, где сумел доказать, что алмаз горит и в результате горения образуется «связываемый воздух» — CO_2. Позже опыты А. Лавуазье были повторены многими

[1] *Гийом Франсуа Руэль (1703—1770)* — французский химик. Основные его работы были посвящены изучению средних и кислых солей, состава морской воды и способа бальзамирования у древних египтян.

учеными. Так, например, в 1797 г. Смитсон Теннант, врач из Кембриджа (Англия), показал, что алмаз состоит только из углерода. В 1814 г. другой английский ученый — Г. Дэви — опытным путем подтвердил, что алмаз представляет собой разновидность углерода, т. е. является родным братом графита и обычной сажи.

Но оставался еще один вопрос: в чем причина столь разных свойств у веществ, состоящих из одного и того же элемента? Какова внутренняя структура алмаза и графита?

В 1913 г. английские ученые, отец и сын Брэгги, изучили методом рентгеноструктурного анализа кристаллы алмаза. Они установили, что кристаллическая решетка алмаза представляет собой тетраэдр, где каждый атом углерода окружен на равных расстояниях четырьмя другими атомами. Все атомы в кристалле связаны между собой прочными ковалентными связями.

Таким образом, алмаз представляет собой как бы одну гигантскую молекулу, чем и объясняется его большая твердость и химическая стойкость.

А теперь обратимся к другой истории — к истории получения искусственных алмазов. Первые попытки в этой области осуществлялись еще алхимиками, но мы остановимся на более поздних экспериментах, самыми интересными из которых были опыты Б. Хэннея (1880 г.) и А. Муассана (1896 г.).

Б. Хэнней заполнял железные трубки смесью керосина, костяного масла и металлического лития. Затем трубки заваривал, нагревал в течение 14 *ч* и резко охлаждал в ледяной воде. В одной из уцелевших после такого испытания трубок были обнаружены 12 кристалликов. Более 60 лет пролежали они в Британском музее всеми забытые, пока в 1943 г. не было доказано с помощью рентгеноструктурного анализа, что 11 из них — алмазы. Однако воспроизвести результаты Б. Хэннея не удалось. И по сей день эти искусственные алмазы хранятся в Британском музее.

Профессор химии Высшей фармацевтической школы в Париже Анри Муассан пытался получить алмаз из расплава углерода в железе при нагревании в электропечи до 3000—4000 °С и с последующим резким охлаждением. Резкое охлаждение давало сильное сжатие смеси. Несмотря на «жесткие» условия эксперимента, алмазов А. Муассан не получил.

В 1939 г. советский физик Овсей Ильич Лейпунский рассчитал условия, при которых графит переходит в алмаз.

Оказалось, что, для того чтобы перейти от структуры графита к структуре алмаза, необходимо создать высокое давление (~60 000 *атм*) и температуру (~1600—2000 °С)[1].

И действительно, в 1954 г. сотрудники фирмы «Дженерал Электрик» (США) получили искусственные алмазы в виде мелких черных кристалликов массой до 0,05 *г* при давлении около 100 000 *атм* и

[1] «Успехи химии», т. VIII, вып. 10, 1939, стр. 1519—1539.

температуре 2600 °C[1]. В последствии было установлено, что если использовать переходные металлы (Fe, Ni, Pd, Pt) в качестве катализаторов, то давление можно снизить (особенно в случае Fe) до 50 000 *атм*, а температуру до 1200 °C и ниже. В одной камере за несколько минут можно получить свыше 20 *г* алмазов.

В СССР синтез алмаза из графита был осуществлен в Институте физики высоких давлений АН СССР под руководством лауреата Ленинской и Государственных премий акад. Л. Ф. Верещагина[2]. В 1961 г. в нашей стране началось промышленное получение алмазов и к октябрю 1961 г. в Украинском институте синтетических сверхтвердых материалов и инструментов (Киев) было изготовлено 2000 каратов искусственных алмазов в подарок XXII съезду КПСС. Теперь 2000 каратов получают ежедневно с одной заводской установки. А можно ли получить алмаз при низких давлениях? Первое упоминание о возможности такого процесса содержится в работе О. И. Лейпунского, причем им было отмечено, что «Условия для эксперимента очень трудные, но не безнадежные»[3].

В 1956 г. Б. В. Дерягин и Б. В. Спицын получили первое в мире авторское свидетельство на метод выращивания алмазов при низких давлениях, а дальше хлынул поток патентов в США, ФРГ, Англию на различные способы получения искусственных алмазов при низких давлениях. Правда, пока удается при таких условиях получить лишь нитевидные кристаллы алмаза, которые растут очень медленно и практического применения еще не имеют.

Алмазы очень нужны современной промышленности. Сейчас только 5—7% мировой добычи алмазов идет на ювелирную обработку. Все остальные — в металлургию и машиностроение (резцы, сверла, фрезы, пилы и другие режущие и абразивные инструменты), в радиоэлектронику и приборостроение (производство опор и подшипников для особо точных приборов, порошки для обработки часовых камней, использование алмазов в качестве полупроводников и т. д.), в геологоразведку и в горную промышленность (буровые инструменты) и т. д.

Использование алмазов позволяет сэкономить миллионы рублей. 1 карат синтетических алмазов дает 5—10, а то и 100 рублей чистого дохода.

Не менее интересна история изучения графита. Основные вехи ее таковы:

алхимики считали графит разновидностью свинцового блеска;

1740 г. — немецкий химик и медик Иоганн Генрих Потт (1692—1777) показал, что графит к свинцу, видимо, отношения не имеет;

---

[1] После публикации американских исследователей в одном из шведских журналов появилось сообщение о том, что на самом деле искусственные алмазы были получены гораздо раньше, в феврале 1953 г. группой шведских ученых под руководством Э. Лундбалда. Подробнее об этом можно прочитать в журнале «Химия и жизнь», 1972, № 3, стр. 45—48.

[2] Подробности можно найти в журнале «Природа», 1967, № 2.

[3] «Успехи химии», т. VIII, вып. 10, 1939, стр. 1539.

1779 г. — выдающийся шведский химик Карл Вильгельм Шееле (1742—1786) сжигает графит в струе кислорода.

Вероятно, этим же годом следует датировать введение самого термина «графит» (от греч. γράφω — пишу) немецким минералогом Абрамом Готлибом Вернером (1750 —1817);

1792 г. — К. Шееле окончательно приходит к выводу о том, что графит — это разновидность угля.

Следующая дата — 1799 г. — представляется особенно важной. В этом году французы Гитон де Морво и Клуэ, осторожно нагревая алмаз без доступа воздуха, превратили его в графит. Более того, Гитон де Морво установил, что при сжигании равных количеств графита, алмаза и угля образуются равные количества углекислого газа.

Финалом этих поисков стали труды Я. Берцелиуса, в которых он впервые описал уголь, алмаз и графит как аллотропные модификации углерода (1840 г.). Им же было введено в химию понятие аллотропии.

Графит раньше, в основном, применялся как пишущее средство (кстати, в России в XVIII в. его называли карандашом, от монг. «кара» — черный и «таш» — камень). С XIX в. и по сей день используют графитовые электроды в металлургии и в химической промышленности. Например, в производстве алюминия: металл осаждается на графитовом катоде. Сейчас нашли применение «графитизированные» стали, т. е. стали с добавлением монокристаллов графита. Эти стали используются при изготовлении коленчатых валов, поршней и других деталей, где особенно важна высокая прочность и твердость материала.

Способность графита расщепляться на чешуйки позволяет делать на его основе смазочные вещества. Графит — прекрасный проводник тепла (иногда говорят, что графит — это «металлоподобный» углерод). При этом он может выдержать значительные температуры, до 3000 °С и выше. К тому же он химически довольно стоек. Эти свойства нашли применение в производстве графитовых теплообменников и в ракетной технике (рули сопловых аппаратов).

В 1896 г. в Ниагаре (США) был разработан промышленный способ получения графита (графита Ачесона). По одному из вариантов этого метода смесь угля и оксида кремния (II) нагревают в электропечи, при этом кремний восстанавливается и образует с углеродом карбид SiC. При температуре выше 2250 °С карбид углерода диссоциирует на графит и летучий кремний, который снова соединяется с углеродом в «холодных» частях печи.

Сравнивая графит с алмазом, обычно отмечают малую механическую прочность первого, но это справедливо лишь при обычных условиях. Чем выше температура, тем прочнее графит,— поистине уникальное явление, не говоря о том, что графит прекрасно выдерживает резкие перепады температур. Поэтому из смеси графита с глиной делают тигли для плавки стали и цветных металлов.

Ткани из графитовых волокон применяют в радиолампах. Волокна получают из полимерных волокнистых материалов при 3000 °С.

Свойство графита замедлять быстрые нейтроны позволяет использовать его в ядерных реакторах в качестве отражателя.

В последнее время широкое распространение получили графитопласты — пластмассы, содержащие в качестве наполнителя природный или искусственный графит и обладающие рядом ценных свойств. Так, например, ангемит — полимер на основе искусственного графита и фенолформальдегидной смолы — обладают высокой теплостойкостью, не разрушается под действием солей, кислот, щелочей, органических растворителей. Ангемит применяют как хороший антикоррозийный материал, обладающий высокой тепло- и электропроводностью. Его используют при изготовлении теплообменников, химической аппаратуры, трубопроводов, электродов и т. д.

Помимо ангемита, наша промышленность выпускает и другие графитопласты с большой механической прочностью, которые можно использовать в производстве подшипников, поршней и других деталей машин (цв. рис. IV и V). Изделия из графитированных фторопластов способны выдерживать большие механические нагрузки и скорости. Их можно использовать в тех частях механизмов и машин, в которых велико трение и которые работают без смазки или в агрессивных средах.

Большое значение в получении полимеров имеют графитовые волокна. Полимеры на их основе обладают высокой термостойкостью и способностью работать долгое время при повышенной температуре. Такие материалы прочнее стали.

Последние десять лет важное значение приобрела стеклообразная форма углерода,— стеклоуглерод. Он обладает высокой прочностью и термостойкостью, непроницаем для газов, что позволяет его использовать в химической промышленности (при плавлении тугоплавких металлов). Стеклоуглеродные электроды постепенно начинают вытеснять платиновые. Наметились широкие перспективы использования стеклоуглерода в авиации и приборостроении.

В одной статье трудно рассказать о всех областях применения графита и алмаза. В заключение укажем, что в настоящее время стала известна еще одна модификация углерода — карбин.

Карбин представляет собой порошок глубокого черного цвета с вкраплением более крупных частиц. Углерод в карбине имеет *sp*-гибридизацию, т. е. это цепочечный полимер, который встречается в виде двух форм: полииновой, с чередованием тройных и одинарных углерод-углеродных связей

$$\ldots -C{\equiv}C-C{\equiv}C-C{\equiv}C- \ldots$$

и кумуленовой, с непрерывной системой двойных связей

$$\ldots =C=C=C=C= \ldots$$

Впервые карбин был получен группой советских ученых (В. В. Коршак, А. М. Сладков, В. И. Касаточкин и Ю. П. Кудрявцев) в Институте элементоорганических соединений АН СССР. Не так давно в метеоритном кратере Рис в Баварии (ФРГ) были обнаружены кристаллы природного карбина.

Оказалось, что карбин — самая термодинамически устойчивая форма элементарного углерода. В тех условиях, при которых графит переходит в алмаз за 30 *мин*, карбин не изменяется и после 15 *ч* выдержки.

Пока еще карбин не нашел такого же широкого применения, как его собратья, но несомненно, что у него большое будущее.

Н. А. Фигуровский

ТОВИЙ ЕГОРОВИЧ ЛОВИЦ

Среди ближайших преемников М. В. Ломоносова по кафедре химии Петербургской Академии наук Т. Е. Ловиц выделяется своей замечательной исследовательской деятельностью. Талантливый экспериментатор, автор ряда крупных открытий, Т. Е. Ловиц внес своими трудами весьма ценный вклад в развитие химии.

Товий Егорович Ловиц родился 25 апреля 1757 г. в г. Геттингене. В десятилетнем возрасте он, вместе со своим отцом, астрономом Г. М. Ловицем, переехал в Петербург и вскоре отправился вместе с ним в геодезическую экспедицию в прикаспийские степи. Во время этой экспедиции Ловиц-старший был взят в плен пугачевскими войсками и казнен.

После трагической гибели отца Т. Е. Ловиц вернулся в Петербург, поступил в Академическую гимназию, а через некоторое время стал аптекарским учеником в Главной аптеке. В 1780—1784 гг. Т. Е. Ловиц был в заграничной командировке в Геттингене, где изучал медицину. Из-за тяжелой болезни он не смог окончить университет и, возвратившись в Петербург, вновь стал работать в аптеке. Выполняя препаративные фармацевтические работы, Т. Е. Ловиц заинтересовался химией и «занимался ею все свободное время». В 1780—1790-х годах он занимался главным образом чисто химическими исследованиями и приобрел видное положение в науке. В 1787 г. он стал корреспондентом Академии наук, а в 1793 г. был избран ординарным академиком. Т. Е. Ловиц занимал руководящие посты в Медицинской коллегии и в Вольном экономическом обществе. Умер он 27 ноября 1804 г.

Первое крупное научное открытие было сделано Т. Е. Ловицем 5 июня 1785 г. Занимаясь приготовлением чистой виннокаменной (винной) кислоты, перекристаллизацией ее из растворов, Т. Е. Ловиц встретился с трудностью. При выпаривании профильтрованного

раствора он неизменно получал окрашенные в бурый цвет кристаллы. Случайно, во время выпаривания разбилась колба и раствор вылился в песчаную баню, в песке которой было много угольной пыли (баня нагревалась на углях). Тщательно собрав раствор кислоты и отфильтровав его, Т. Е. Ловиц при выпаривании неожиданно получил прекрасные бесцветные кристаллы кислоты. Т. Е. Ловиц сразу же понял, что причиной его успеха была угольная пыль в песчаной бане, которая по представлениям флогистиков состояла из чистейшего флогистона и отнимала флогистон (загрязнения) и у других тел.



Рис. 22. Силуэт Т. Е. Ловица.

Однако, проверив «дефлогистрирующую способность» угля на соляной кислоте (флогистики утверждали, что, отдавая свой флогистон, она превращается в дефлогистрированную соляную кислоту, т. е. в хлор), Т. Е. Ловиц убедился, что действие угля — особое, непохожее на дефлогистирующее действие химических агентов (окислителей). Вскоре Т. Е. Ловиц вообще отказался от флогистических объяснений открытого им явления адсорбции из растворов.

Т. Е. Ловиц был видным представителем господствовавшего в его время химико-аналитического и химико-технического направлений. Открыв явление адсорбции, он немедленно принялся за поиски путей ее технического приложения. Прежде всего он применил особым образом приготовленный уголь при получении концентрированной уксусной кислоты перегонкой и сильным охлаждением. В результате он получил «ледяной уксус (ледяную кислоту), до тех пор неизвестный». В дальнейшем способ получения «ледяного уксуса» был усовершенствован.

В 1786 г. Т. Е. Ловиц разработал весьма эффективный способ очистки хлебного вина (водки) от примесей сивушных масел. Способ этот получил широкое распространение как в России, так и за рубежом и применяется до сих пор при очистке как спирта, так и разнообразных химических и фармацевтических препаратов.

Во времена Т. Е. Ловица, сахар был очень дорогим импортным продуктом. Т. Е. Ловиц пытался приготовить свой, отечественный сахар. Он решил «выделить» его из меда с помощью угля. В результате он получил, однако, «несовершенный» сахар (фруктозу), ко-

торый Т. Е. Ловицу удалось закристаллизовать. Со времени работы Т. Е. Ловица начинается история исследований в области химии сахаров.

Т. Е. Ловиц предложил применять прокаленный (активный) уголь и для других целей, в частности для очистки питьевой воды, сырой селитры и др. Интересно, что в своих опытах Т. Е. Ловиц пользовался не только древесным углем, но и другими видами угля (животным, костяным, каменноугольным и др.), способы приготовления которых для применения (активации) были им описаны. Т. Е. Ловиц изучал и некоторые явления газовой адсорбции. Так он первым наблюдал вытеснение водородом сорбированных углем газов. Таким образом, Т. Е. Ловицу, несомненно, принадлежит заслуга основоположника сорбционной техники.

Исключительно ценными оказались результаты исследований Т. Е. Ловица в области кристаллизации. Применяя перекристаллизацию растворенных веществ в своих фармацевтических опытах, Т. Е. Ловиц широко использовал этот метод для очистки веществ. Вместе с тем он внес важный вклад и в теорию процессов кристаллизации. Работая над получением «ледяного уксуса», Т. Е. Ловиц применил кристаллизацию при охлаждении и добился успеха. Этим методом он впервые получил кристаллогидраты: $NaCl \cdot 2H_2O$ (1792) и $KOH \cdot 2H_2O$ (1795). Т. Е. Ловиц различал два вида кристаллизации — принудительную (при выпаривании раствора) и самопроизвольную (при переохлаждении) — и установил, что состав кристаллов в обоих случаях может быть различным. В 1798 г. Т. Е. Ловиц открыл конвекционные потоки при кристаллизации и описал метод зародышевания при инициировании начала кристаллизации. Вместе с тем он разработал условия получения кристаллов правильной формы, а также кристаллов большого размера, применяя медленную кристаллизацию из теплых растворов.

Т. Е. Ловиц был первым ученым, систематизировавшим кристаллы. Он лично изготовил восковые модели 288 форм кристаллов, расположив их в шести группах по химическому признаку. В 1798 г. он, впервые в истории науки, упоминает об изоморфизме кристаллов. Т. Е. Ловиц разработал также метод качественного микрохимического анализа, кристаллизуя вещества из капли раствора и рассматривая получившиеся кристаллы под микроскопом. В связи с опытами по кристаллизации при низких температурах следует упомянуть о работах Т. Е. Ловица по получению охлаждающих смесей. Т. Е. Ловицу удалось получить невиданно низкие в те времена температуры (около —50° С) в охлаждающей смеси из хлорида кальция со снегом или из едкого кали со снегом.

Как химик-аналитик, Т. Е. Ловиц производил множество анализов различных солей, руд, минеральных вод и т. д. Он разработал несколько методов анализа, в частности качественного анализа бария, стронция, кальция и др.

В истории химии Т. Е. Ловицу принадлежит важное место в открытии новых элементов — стронция и хрома. Стронций был открыт им в 1792 г. в тяжелых шпатах Сибири. Только трудности публикации в Петербурге в то время лишили Т. Е. Ловица права на приоритет открытия стронция. То же самое относится и к хрому, открытому Т. Е. Ловицем в 1798 г. почти одновременно с Л. Вокеленом. И тем не менее за Т. Е. Ловицем остались важные исследования по химии хрома и стронция.

Т. Е. Ловицу принадлежит введение в химическую практику ряда методов, до сих пор применяемых при химических анализах. Так он предложил растворять силикаты в растворах едких щелочей при кипячении. До него способ растворения силикатов был трудным и громоздким. Т. Е. Ловиц одним из первых применил в несовершенной еще форме титрование при установлении концентрации уксусной кислоты.

Заслуживают упоминания и исследования Т. Е. Ловица по установлению физических и химических различий между средними и кислыми солями—сульфатами и бисульфатами, карбонатами и бикарбонатами. Эти исследования были связаны с совершенствованием важной для России того времени технологии получения чистого поташа, шедшего на экспорт.

Т. Е. Ловиц одним из первых произвел технические анализы углей Донбасса, подмосковных углей и многих образцов торфа. Помимо обычных определений (зольности, летучести, содержания жидких веществ, влажности и пр.) Т. Е. Ловиц предложил оценивать теплотворную способность углей определением количества селитры, полностью разлагающейся при сжигании навески угля.

Важны и интересны открытия и исследования Т. Е. Ловица в области органической химии. Он получил в чистом виде многие органические вещества, разработал методы их очистки. Он первым получил спирт, близкий к «абсолютному», а также хлоруксусные кислоты, разработал методы получения и очистки серного эфира и т. д. Пытаясь «разложить» (терминология флогистиков) ледяную уксусную кислоту хлором (дефлогистированной соляной кислотой), он получил монохлоруксусную, и, вероятно, трихлоруксусную кислоты. Впоследствии эта реакция была осуществлена в 1833 г. Ж. Б. Дюма, который на основе получения хлоруксусных кислот развил свою «теорию замещения».

На рубеже XVIII и XIX вв. Т. Е. Ловиц был виднейшим представителем аналитической и физической химии. Он может быть назван основателем химии поверхностных явлений и коллоидной химии. Он первый открыл и исследовал явление адсорбции из раствора, первый заметил существенные различия веществ — способных к кристаллизации и «слизеобразных» (коллоидов) Т. Е. Ловиц является также и основоположником кристаллохимии, виднейшим химиком-аналитиком эпохи пневматической химии.

Во всей своей научной деятельности Т. Е. Ловиц самым тесным образом сочетал науку и практику. Он много сделал для развития

ряда химических производств в нашей стране, для изучения минеральных, растительных и животных ресурсов для дальнейшего развития промышленности. Многочисленные его исследования являются образцовыми с точки зрения тщательности и научного подхода в их выполнении. Деятельность Т. Е. Ловица — одна из наиболее интересных и важных страниц в истории развития химии в нашей стране.

Д. Н. Трифонов

СВЕТЯЩАЯСЯ СТРУЯ

Когда вы выходите на улицы ночного города, вас ослепляет разноцветье огней. Всеми цветами радуги переливаются названия вывесок, множество световых реклам. Но вряд ли это поражает воображение, потому что картина эта привычна.

Однако даже в самом обычном кроется необычное и удивительное.

Почему сияет рекламная трубка? На этот вопрос ответить нетрудно. В трубке происходит электрический разряд. Он-то и вызывает свечение газа, заполняющего трубку.

И это не кажется необычным. Удивительное здесь то, что газ находится в непривычном состоянии. Собственно, это газ и в то же время не газ. Подобное состояние газа называется *плазмой*. О ней и пойдет речь в нашем рассказе.

Мы начнем его, перенесясь в глубокую древность. В те времена, когда и самой науки еще не существовало. Но человеку всегда было свойственно наблюдать, а наблюдая — обобщать. К представлению об атоме как мельчайшей частичке вещества люди пришли более двух тысяч лет назад. И лишь сравнительно недавно ученые доказали, что атом действительно существует, и узнали, как он устроен.

В далекие времена родилось и первоначальное наивное представление о плазме. Великий греческий мыслитель Аристотель учил, что мир состоит из четырех основных элементов, четырех стихий: земли, воды, воздуха и огня. Твердого, жидкого, газообразного вещества и... Впрочем, объяснить сущность огня не брался никто из древних естествоиспытателей, Но, как мы с вами скоро убедимся, огонь и плазма — весьма близкие родственники.

Три агрегатных состояния вещества — твердое, жидкое и газообразное — известны каждому. Простейший пример — лед, вода и водяные пары. Но чем различаются эти состояния? Ведь химический состав их совершенно одинаков, всюду — молекулы, состоящие из двух атомов водорода и одного атома кислорода: H_2O.

Все зависит от того, как эти молекулы располагаются относительно друг друга и с какой скоростью они движутся.

В куске льда молекулы располагаются в строгом порядке, словно солдаты в строю, на одинаковом расстоянии друг от друга. Скорость движения их невелика: молекулы лишь колеблются относительно некоторого среднего положения. Поэтому лед — типичное кристаллическое вещество. Зная положение данной молекулы в кристалле льда, можно очень точно рассчитать, где находится не только соседняя, но и любая, даже самая удаленная молекула. Но будем нагревать кусок льда. Он начнет плавиться. Идеальный строй дрогнет. Так выглядит батальон при команде «вольно». Температура увеличивается, и порядок еще более нарушается. Молекулы связаны теперь только со своими ближайшими соседями. Это и есть жидкое состояние — вода.

Когда мы кипятим воду, ее молекулы начинают испаряться. Возникает газообразное состояние — водяной пар. В любом газе молекулы располагаются и движутся беспорядочно, притом с большой скоростью. Собственно, само название *газ* происходит от греческого слова, означающего «хаос».

При значительно более высоких температурах ($\approx$ 2000 °С) молекула воды распадается на составляющие элементы — водород и кислород. Вместо водяного пара мы получим смесь двух газов.

Но, допустим, температура стала еще больше. Этого достигнуть нетрудно. Пропустим через смесь водорода и кислорода электрический разряд. В результате от атомов начнут отрываться электроны. Атомы превращаются в заряженные частицы — ионы, поэтому сам процесс называется *ионизацией*. Благодаря ионизации получается удивительная смесь свободных частиц с положительными и отрицательными зарядами, эдакая мешанина из ионов и электронов.

Вот эта-то смесь и называется плазмой. Она — газ, потому что частицы в ней движутся быстро и беспорядочно, Но она и не газ, поскольку, если плазму поместить в магнитном поле, она приходит в упорядоченное состояние. Обычному газу такое несвойственно.

Так что же такое плазма? Это четвертое состояние вещества.

Если брать нашу Вселенную в целом, то вещество в ней содержится, в основном, в виде плазмы. Все звезды состоят из плазмы, в том числе и Солнце. С поверхности Солнца постоянно стекает спокойный поток плазмы, так называемый солнечный ветер. Иногда на Солнце происходят вспышки. При каждой вспышке в космическое пространство выбрасывается мощный поток плазмы. Достигая атмосферы Земли, плазма вызывает многие замечательные явления природы — полярные сияния, магнитные бури.

Солнечная и звездная плазмы существуют при очень высоких температурах, достигающих миллионы и десятки миллионов градусов. При такой температуре возможен так называемый термоядерный синтез — образование ядер гелия из ядер более легкого водорода. Этот процесс сопровождается выделением огромного количества энергии. Ученые разных стран изучают высокотемпературную плазму. Для этого они конструируют пока еще в лабораториях специальные термоядерные реакторы. Но, согласитесь,

никакой материал не может выдержать температуру в миллионы градусов. Как же ученым удается держать плазму в повиновении? Помогает магнитное поле. Оно так упорядочивает хаотическое движение частиц плазмы, что они не касаются стенок реактора. Светящаяся струя плазмы оказывается в магнитной ловушке. Изучая горячую плазму, ученые, образно говоря, хотят создать Солнце на Земле, осуществить управляемую термоядерную реакцию превращения водорода в гелий. Тогда человечеству никогда не будет грозить энергетический голод.

Но главная тема нашего рассказа — это плазма холодная. Такая плазма, которая разогрета всего до нескольких тысяч градусов.

В рекламных трубках работает холодная плазма. В языках пламени мечутся в беспорядке частицы плазмы. Так ли уж заблуждались древние философы, считая огонь одним из состояний вещества?

В последние годы холодной плазмой очень заинтересовались химики. Возникло даже специальное направление исследований — плазмохимия.

Очень многие химические реакции протекают лишь при нагревании. Температура как бы возбуждает молекулы реагирующих веществ, делает их более активными. Они движутся быстрее и сталкиваются между собой чаще, чем в обычных условиях. Но долгое время считали, что высокая температура полезна лишь до определенных пределов. Дальше же вещество ожидает лишь разрушение, распад молекул на атомы.

В действительности все оказалось сложнее. Ученые установили: вещества в плазме не только разрушаются. Одновременно протекают самые разнообразные процессы образования химических соединений, притом соединений необычных, которые привычным способом получить нельзя. Например, хорошо известно вещество хлорид кальция. В нем атом кальция соединен с двумя атомами хлора. А в плазме образуются молекулы, состоящие из одного атома кальция и одного атома хлора. Подобных необычных соединений было получено немало, но они представляли интерес разве что для теоретиков. Химики-практики ждали от плазмы более высоких результатов. Чтобы по-настоящему «приручить» плазму, им пришлось на время стать инженерами.

Так родился на свет плазмотрон.

Прежде чем рассказать об его устройстве, вернемся снова к процессам, происходящим в плазме. Вам хорошо известен газ метан — этот простейший из простейших углеводородов. В его молекуле атом углерода связан с четырьмя водородными атомами. Что происходит с метаном, когда под действием высокой температуры или электрического разряда он превращается в плазму?

Метановая плазма — это сложная смесь так называемых свободных радикалов — осколков молекул метана, содержащих три, два и даже один атом водорода. Сталкиваясь друг с другом, эти

свободные радикалы могут образовывать другие углеводороды, очень важные для практики, например этан, этилен, ацетилен. Наконец, если осколок метановой молекулы потеряет последний атом водорода, то получается очень чистый углерод. Видите, как светящаяся струя плазмы играет здесь роль прямо-таки волшебной палочки, позволяющей очень просто и очень быстро производить из дешевого природного сырья — метана — целый набор важнейших веществ.

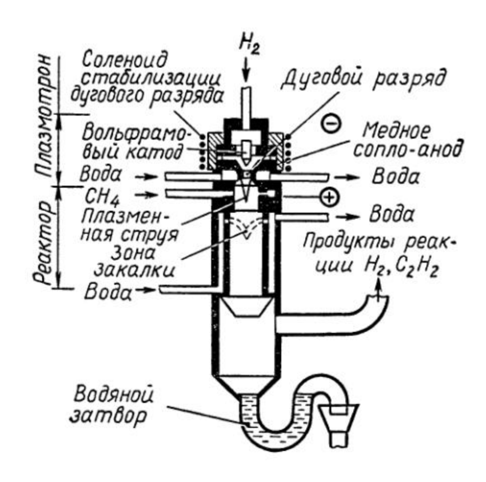


Рис. 23. Получение ацетилена из метана в плазмотроне.

Однако, сказав так, мы в известной степени выдали желаемое за действительное. Очень быстро,— да не очень просто. Не забывайте, что плазма ведь раскалена до нескольких тысяч градусов. И — хотим ли мы того или не хотим — образующиеся соединения существуют весьма недолго. Они распадаются. Нужно сделать так, чтобы этого не было. Как? Вот теперь давайте познакомимся с устройством плазмотрона.

В специальную рабочую камеру поступает газ: аргон, гелий, азот или водород. Под действием электрической дуги он превращается в плазму, которая имеет температуру в десятки тысяч градусов. При таком жаре расплавится любой металл. Но мы с вами уже знаем, как обуздать эту температуру. Помогает магнитное поле. Оно отжимает плазменную струю от стенок плазмотрона. Может показаться удивительным, но обузданная магнитным полем плазма совершенно безобидно горит в оболочке из обычного плексигласа.

Плазмотрон связан с реактором, где и происходят химические процессы. Плазмохимик, переводя молекулы реагирующих веществ в свободные радикалы, начинает вершить чудеса.

Вот, например, как получают ацетилен. Для химической промышленности этот газ — ценное сырье. Его используют для получения самых разнообразных пластмасс и красителей, каучуков и лекарств. Словом, несколько сотен различных ценнейших веществ имеют своим прародителем ацетилен. Но основное его количество получают до сих пор прямо-таки кустарно: разлагают карбид кальция водой. Это недешево, и, кроме того, ацетилен содержит ненужные примеси, что требует дополнительной очистки.

Как поступает плазмохимик? Он вводит в плазмотрон водород (рис. 23). Водород нагревается до температуры 5000 °С и практически полностью распадается на ионы и электроны. Почти идеаль-

ная водородная плазма впрыскивается в реактор. Одновременно туда подается метан. Проходит всего 0,0001 *сек* и 75% метана превращаются в ацетилен, чистейший ацетилен.

Все было бы хорошо, если бы не одна маленькая, но весьма существенная деталь. Если ацетилен даже на секунду оставить в зоне высоких температур, он сам начнет распадаться. Какой же выход? Нужно очень быстро понизить температуру ацетилена до безопасной. Закалить его. Казалось бы, это можно сделать очень просто: впрыснуть в реактор струю воды. Но не тут-то было. Вода вступает в химическую реакцию с ацетиленом и разрушает его. Значит такой путь не годится. Ученые предлагают другой: найти способ стремительно выводить образующийся ацетилен из реакторов.

Пока не удается перенести плазмохимический способ синтеза ацетилена из лаборатории на заводы. Но нет никаких сомнений, что ученые успешно решат эту задачу.

Рядом с проблемой ацетилена стоит другая, не менее важная: для жизни растений необходим азот. Вот почему достаточное количество азотных удобрений — верный залог высоких урожаев. В земной атмосфере содержится 78% свободного азота — прямо-таки неисчерпаемая кладовая. Но не так-то просто связать атмосферный азот в химические соединения. Над этой проблемой лучшие химики бились многие десятилетия. Они нашли путь к решению проблемы, но этот путь и долог и дорог. Он заключается в получении аммиака. А что такое синтез аммиака? Это многочисленные этапы превращений и очисток, высокие температуры и давления, тысячи тонн металла, из которого изготавливается сложное технологическое оборудование. Вот что такое аммиачный способ связывания азота.

Не помогает ли и здесь плазмохимия? Сразу скажем, что основания для оптимизма немалые. Советские ученые разработали плазмохимический метод превращения атмосферного азота в оксиды. Струя плазмы с температурой около 5000 °С позволяет проводить окисление азота в одну стадию и в сравнительно простой установке, даже более простой, чем для синтеза ацетилена.

Перечень добрых дел, которые творит плазмохимия, стремительно растет с каждым годом. Пока это лишь посевы, но скоро они дадут невиданный урожай.

Вот еще несколько примеров.

В плазме легко происходит процесс, который называется пиролизом бензина. Пиролиз — это расщепление сложных веществ на более простые под действием высокой температуры. Из бензина плазма извлекает более десятка углеводородов и среди них — ацетилен.

Плазма позволяет получать сверхчистые вещества, в которых ныне нуждается новая техника. Среди них — кремний, ценный полупроводник. Плазмотрон помогает приготовить такие высококачественные полупроводниковые пленки кремния, которые не удается изготовить никаким другим путем (рис. 24). Ученые уже

проверили на практике плазменный способ выплавки элементарного фосфора из фосфоритов. Он сулит немалые экономические выгоды.

Плазмохимики нашли путь получения сажи, обладающей исключительно высокими качествами, сероуглерода — важнейшего сырья в производстве химических волокон, для получения резины и ядохимикатов для сельского хозяйства. Даже такое соединение, как тетраэтилсвинец, оказывается, может рождаться в плазменной струе. А ведь тетраэтилсвинец специально добавляется в бензин для его полного сгорания в двигателях автомобилей.

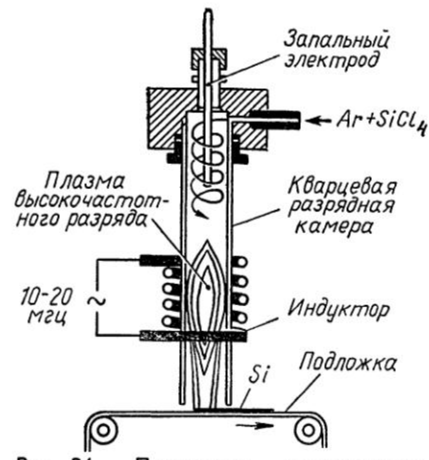


Рис. 24. Получение сверхчистого кремния при разложении четырехлористого кремния в аргоновой плазме.

Так и хочется сказать, перефразируя знаменитые слова М. В. Ломоносова: «Широко распростирает плазмохимия руки свои...»

Сейчас происходит как бы соревнование между физиками и химиками. Физики стремятся создать Солнце на Земле, они укрощают плазму, раскаленную до 10 миллионов градусов. Обуздав ее, они подарят человечеству невиданный ранее и поистине неисчерпаемый источник дешевой термоядерной энергии. Химики колдуют над холодной плазмой. Их цель, быть может, и не такая величественная, но ее осуществление произведет переворот в химической промышленности. Самые различные вещества будут рождаться в плазменной струе — быстро и без особых затрат. Гигантские химические комбинаты уступят место изящным зданиям плазмохимических установок. Кто победит в этом соревновании, кто первым придет к цели? Право же, это неважно. В конечном счете плазма станет первым помощником человека.

В. В. Синюков, З. И. Шептунова

ВАЖНАЯ ПРОБЛЕМА СОВРЕМЕННОСТИ

ЛЕГЕНДА И ДЕЙСТВИТЕЛЬНОСТЬ

В 1890 г. океанский парусник «Малборо» с грузом вышел из Новой Зеландии в Англию. На борту «Малборо» было 23 человека экипажа и несколько пассажиров. Командовал парусником капи-

тан Хид — опытный моряк. Последний раз «Малборо» видели вблизи Огненной Земли. В этих зловещих, усыпанных рифами местах 300 дней в году свирепствует шторм...

В Англии парусник не появился. Решили, что он стал жертвой скал. Но история «Малборо» не окончилась. Вот что пишут сведущие люди: спустя 23 года, в октябре 1913 г., близ Пунта-Аренас у берегов Огненной Земли, почти там же, где его видели в последний раз, снова появился «Малборо». Корабль шел под всеми парусами! Глазами тех, кто поднялся на корабль-призрак, предстала странная и необъяснимая картина.

Парусник оказался невредимым. Все было на своих местах. Даже экипаж находился там, где ему положено быть на идущем судне: один человек — у штурвала, трое на палубе у люка, десять — на вахте у своих постов и шесть — в кают-кампании. Казалось, людей сразила какая-то внезапная напасть. Вахтенный журнал был покрыт плесенью, и записи в нем были неразборчивыми. Выяснилось также, что на борту находятся останки только части экипажа «Малборо». Что же случилось с остальными?

В истории мореплавания перечислено много таинственных исчезновений или гибели экипажей на неповрежденных судах. Потеряв управление, корабль по воле ветра и течений годами блуждал в океане, пока не разбивался о рифы или не погибал при сильном шторме. Подобные происшествия рождали великолепные легенды.

Зафиксированы также и многочисленные случаи необычного поведения морских обитателей и даже случай их гибели на больших акваториях.

Занавес неизвестности может быть приподнят, если привести некоторые сведения, связанные с деятельностью вулканических извержений. На острове Мартинике в мае 1902 г. произошло сильное извержение вулкана, вызвавшее большое число смертных случаев среди населения близлежащих деревень. При исследовании вулканических газов оказалось, что в них велико содержание оксида углерода (II), около 1,6%. Это и послужило причиной гибели людей от удушья. Таким образом, газы, выделяемые при вулканических извержениях, как на суше, так и на море, способны на значительных расстояниях погубить все живое.

Наиболее коварным газом является оксид углерода (II), поскольку он не обладает запахом, не растворяется в воде и его присутствие в воздухе распознать сразу не всегда удается. Это и приводит к тяжелым последствиям.

Представьте, что корабль вошел в зону влияния подводного вулкана. Выделяемые удушливые газы при извержении способны мгновенно погубить экипаж. Обезумевшие от удушья люди могут броситься в воду. Вот разгадка исчезновения и гибели экипажей.

На всех животных и человека оксид углерода (II) действует как смертельный яд. Следует отметить, что из теплокровных животных более выносливыми являются звери, подверженные зимней спячке. А холоднокровные животные, например лягушки, рыбы, могут

переносить приблизительно в 1000 раз большие количества оксида углерода (II), чем теплокровные. Вот почему китообразные могут погибнуть при сравнительно небольшой концентрации оксида углерода (II), которая, в сущности не будет сказываться на поведении любых видов рыб.

При действии оксида углерода (II) являются весьма существенными два фактора: его концентрация и длительность действия.

Что же происходит в организме человека при действии оксида углерода (II)? Отравление оксидом углерода (II) возможно только через дыхательные пути. В легких он поглощается кровью и вытесняет из нее кислород. Наступает кислородное голодание тканей, в особенности клеток центральной нервной системы, наиболее чувствительных к недостатку кислорода. Допустимые нормы на производстве не превышают 0,03 *мг/л.* При кратковременных операциях концентрация может достигать 0,2 *мг/л,* но время работы в таких условиях следует ограничить 15—20 *мин.*

Оксид углерода (II), или, как часто называют его в быту, угарный газ, попадает в атмосферу не только из природных источников, но и в значительных количествах выбрасывается в воздух промышленными предприятиями, загрязняя воздух наших городов. Современный автомобиль выбрасывает несколько видов ядовитых газов. Так как оксид углерода (II) — наиболее распространенный и опасный для жизни человека газ, содержание его в среде стало своеобразным эталоном для сравнения загрязненности атмосферы различных городов и районов, а также для установления степени ядовитости выхлопных газов автомашин.

ЗАГРЯЗНЕННОСТЬ ВОЗДУХА ПРОМЫШЛЕННЫХ ГОРОДОВ

Несомненно, что еще в глубокой древности люди сталкивались с угарным газом, но, не имея никакого представления о его действии на организм человека, приписывали различные случаи смертельного исхода сверхъестественным силам.

Впервые оксид углерода (II) в лабораторных условиях был получен французским врачом Ж. Лассоном в 1776 г. Далее в малых количествах оксид углерода (II) был обнаружен в земной атмосфере, найден в метеоритах. Спектроскопические исследования указали на присутствие оксида углерода (II) в окружении Солнца и комет. Чаще всего оксид углерода (II) встречается там, где существуют условия для неполного сгорания веществ, содержащих углерод.

Различные промышленные предприятия загрязняют весьма интенсивно большими количествами угарного газа атмосферный воздух. Источником оксида углерода (II) являются и выхлопные газы двигателей, содержащие 2—10% CO, а также табачный дым — 0,5—1% CO.

Проблема борьбы с загрязнением атмосферного воздуха промышленных городов оксидом углерода (II) и другими вредными

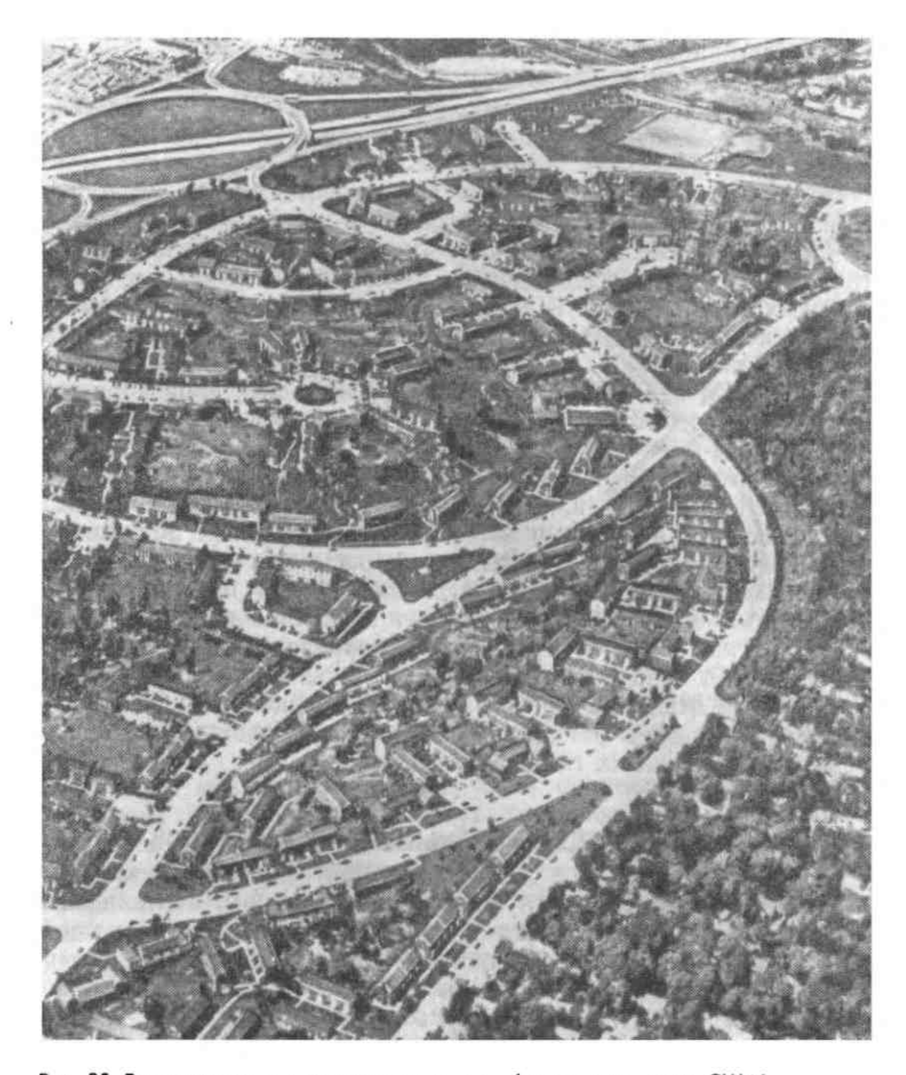


Рис. 25. Вид крупного современного города (снимок сделан в США).

веществами стоит сейчас крайне остро (рис. 25). Широко известна трагедия, постигшая Лондон зимой 1952 г. В период безветрия и температурной инверсии[1] лондонский воздух очень скоро превратился в ядовитую смесь удушливых газов. Население города оказалось в крайне тяжелом положении. Больницы были переполнены пострадавшими, несколько тысяч человек погибло. Не менее тяжкие катастрофы не раз надвигались и на Нью-Йорк.

[1] Метеорологическое явление, связанное с ростом температуры воздуха с высотой, вместо обычного убывания температуры для тропосферы.

В нашей стране многое делается для сохранения чистоты воздуха над крупными городами. Ни для кого не секрет, что с ростом индустрии количество выбросов промышленных отходов в атмосферу растет. Это приводит к изменению климатических условий и к разрушению зданий, сказывается на здоровье людей.

12 февраля 1969 г. газета «Правда» в передовой статье писала: «Удивительны достижения науки и техники... Создание рукотворных морей и овладение энергией атома, дерзкие шаги в космос и открытие неизвестных природе материалов, покорение головокружительных скоростей и рождение электрических рек... Однако каждая из побед человека над природой имеет, по выражению Ф. Энгельса, «во вторую и третью очередь совсем другие, непредвиденные последствия». К числу таких последствий стремительно развивающейся индустрии относится загрязнение атмосферы планеты. Она причиняет обществу немалый ущерб, вредит здоровью людей, наносит урон зеленым насаждениям. Вместе с дымовыми и вентиляционными газами улетают тысячи тонн ценных веществ и материалов»[1].

Вредное влияние на растительность оказывает пыль, содержащаяся в загрязненном воздухе. Покрывая листья, она затрудняет поглощение оксида углерода (IV) растениями и выделение кислорода. Особенно вредят растительности выбросы заводов цветной металлургии. Так, значительные повреждения растений, вызванные действием оксида серы (IV), наблюдались на расстоянии 17 *км* от свинцовоплавильных заводов в США.

Особенно опасна для здоровья людей загрязненность воздуха радиоактивными производственными отходами, а также радиоактивными веществами, выделяющимися при испытании атомного и водородного оружия. Содержащая радиоактивные вещества пыль уносится воздушными течениями, загрязняя поверхность почвы на большом расстоянии. Установлено, что облако радиоактивной пыли может несколько раз обойти вокруг земного шара, постепенно уменьшаясь в результате рассеивания и осаждения, которые усиливаются во время атмосферных осадков.

Вот почему именно сейчас встает вопрос о сохранении озонового экрана, защищающего нашу жизнь от космической радиации. Ученые, обеспокоенные будущим состоянием атмосферы, задают вопрос: не увеличится ли содержание в атмосфере углекислого газа и оксида углерода (II) до опасных для жизни людей пределов? Исследования показали, что повышается запыленность атмосферы и это вызывает ее охлаждение. Однако преобладает другой процесс, связанный с ростом содержания углекислого газа, который приводит к повышению температуры поверхности земли и атмосферы. Если не воздействовать разумно на окружающую среду, то не исключено, как считает академик И. В. Петрянов[2], что повышение

---

[1] Газета «Правда» от 12 февраля 1969 г.

[2] И. В. Петрянов. Самый чистый океан. Газета «Правда» от 3 июля 1968 г.

температуры на земной поверхности достигнет таких пределов, когда жизнь для людей станет уже невозможной.

Тот урон, который приносит недостаточная борьба с загрязнением атмосферы, уже сейчас во многих городах Европы достаточно ощутим.

Имеются сообщения, что за последние полвека дымовые газы, выброшенные предприятиями Афин, а также выхлопные газы автомобилей нанесли знаменитому творению античных зодчих — Акрополю — больше ущерба, чем действие землетрясений, ветров, солнца и дождей за две с половиной тысячи лет. И не удивительно, что на улицах Токио можно подышать кислородом в специальных будках за плату, а в Роттердаме, например, в дни безветрия из-за смога городские власти вынуждены закрывать школы.

В нашей стране придается огромное значение борьбе с загрязнением воздуха, и поэтому не случайно Москва на сегодня город самого прозрачного неба среди всех крупных столиц мира!

ЗАВОДСКИЕ ТРУБЫ И ЗДОРОВЬЕ ЛЮДЕЙ

Уже многие тысячелетия человек осваивает землю. В средние века наибольший урон человечеству приносили войны, а в наше время первенство принадлежит болезням. Для жизнедеятельности организма человека требуются прежде всего питательные вещества и вода. Однако человеку нужен еще и воздух.

Процесс дыхания непрерывен и минутный объем дыхания человека 5—8 *л*. Известно, что одним воздухом дышать лучше и легче, а другим хуже и труднее.

Жители больших индустриальных городов находятся в гораздо худшем положении, чем те, кто живет в деревнях и селах. Городской житель вынужден довольствоваться загрязненным воздухом. Ведь ежегодно сотни миллионов тонн оксидов углерода, азота, серы выбрасываются в воздушные бассейны промышленных центров (рис. 26). В настоящее время усилия направлены на очистку поступающих в атмосферу выбросов вредных веществ.

Основную массу этих выбросов составляют дымовые газы, образующиеся при сжигании топлива в теплоэлектроцентралях, в паровозных и судовых топках и пр.

Предприятия металлургической, химической, цементной и других отраслей промышленности выбрасывают в атмосферу огромные количества пыли, сернистых и других вредных газов, выделяющихся при различных производственных процессах (производстве чугуна, стали, дроблении и обжиге серного колчедана — сырья для получения серной кислоты, размоле и обжиге сырья в цементном производстве и т. п.).

Улетучиваются в воздух многие тонны ценных органических растворителей, попадают в виде пыли и дорогостоящие металлы: цинк, титан, вольфрам, молибден, свинец, олово, а также наиболее

опасные для жизни человека вещества, такие, как фтор, соляная кислота, хлор и др.

Для сопоставления различной степени загрязнения атмосферы и выбросов необходимо было найти своего рода эталон сравнения. Таким эталоном и стал оксид углерода (II). Для сравнения загрязнения атмосферы различных городов всю суммарную вредность ядовитых веществ приравнивают к определенному количеству оксида углерода (II). Этот суммарный показатель вредности, или, как его называют, эквивалентное содержание оксида углерода (II), дает возможность сравнивать не только загрязнение отдельных районов, но и «качество» отработанных газов, выбрасываемых автомобилями и различными установками, где применяются двигатели внутреннего сгорания. Достаточно сказать, что автомобиль выбрасывает в выхлопе до двухсот различных компонентов, из них половина вредна для человека.

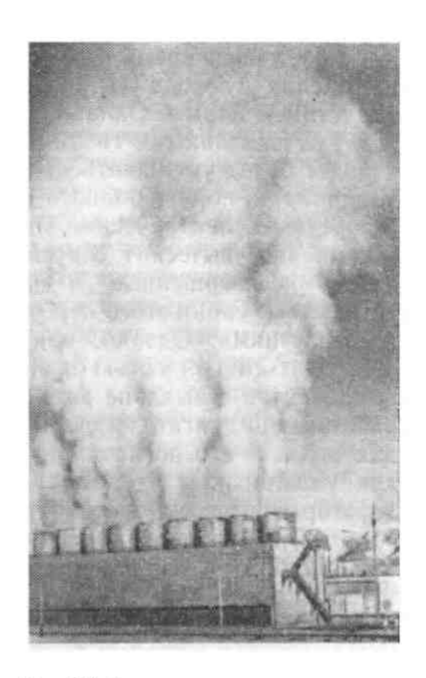


Рис. 26. Загрязнение воздуха вредными веществами в крупных промышленных городах.

Большой вред для здоровья представляют содержащиеся в некоторых промышленных выбросах коксохимического, металлургического производства сажа и смолистые соединения, поступающие в воздух при сгорании углей и нефти. В этих отходах содержатся канцерогенные вещества, которые предрасполагают к образованию в организме злокачественных опухолей.

О ЧИСТОМ ВОЗДУХЕ И СОВРЕМЕННОМ АВТОМОБИЛЕ

С увеличением числа автомобилей улицы городов все больше наполняются выхлопными газами. Вредность их очевидна. Особенно загрязняют воздух плохо отрегулированные двигатели автомашин. В настоящее время только 10—15% автомобилей отрегулированы достаточно тщательно, остальные же выбрасывают в атмосферу в 3—5 раз больше оксида углерода (II).

В санитарных правилах установлена для каждого вредного вещества определенная норма его содержания в воздухе. Для оксида углерода (II), например, допустимое количество составляет 1 *мг* на 1 $м^3$ воздуха, а для оксидов азота — всего лишь 0,1 *мг* на 1 $м^3$.

В настоящее время в воздухе на крупных перекрестках содержание оксида углерода (II), оксидов азота значительно превосходит все допустимые нормы. Однако специалисты полагают, что загрязнение воздуха выхлопными газами достигло сейчас максимума и в дальнейшем будет уменьшаться. Предполагают, что человечество сейчас стоит на пороге полного переоснащения автомобильного парка: безвредные электрические, паровые и другие двигатели XXI в., несомненно, вытеснят современные бензиновые и дизельные, как далеко несовершенные и малоэкономичные. Но, к сожалению, конкретные сроки этого переоснащения не измеряются ближайшими десятилетиями. Однако, как бы мы ни регулировали двигатель, освободиться полностью от оксида углерода (II) и других вредных компонентов в выхлопе автомашин, конечно, не удастся. Идеально работающий двигатель дает 1,5—2% оксида углерода (II). Поэтому для полного его поглощения разработаны специальные устройства для улавливания ядовитых примесей — нейтрализаторы. Нейтрализаторы по своему устройству и принципу действия напоминают обычный противогаз. Токсичные газы в них могут поглощаться как жидкими, так и твердыми веществами.

Эти приборы способствуют полному сгоранию горючей смеси и снижению содержания в отработавших газах оксида углерода (II), углеводородов и других компонентов, а также устранению неприятного запаха газов. Работа прибора основана на принципе каталитического беспламенного окисления (дожигания) продуктов неполного сгорания топлива.

Нейтрализаторы устанавливаются на пути выхода отработавших газов в атмосферу. В недалеком будущем каталитические нейтрализаторы займут одно из первых мест в борьбе за обезвреживание отработавших газов.

Одним из средств борьбы с загрязнением атмосферы может служить перевод автомобилей на использование в качестве горючего сжиженного газа вместо бензина. Сжиженный газ полнее сгорает в двигателе, благодаря чему в атмосферу выбрасывается меньше токсичных веществ. Укажем, что допустимое содержание вредного токсического вещества — оксида углерода (II) — в отработавших газах автомобиля должно быть не более 2%.

Резкому снижению загрязненности воздуха способствуют регуляторы разрежения, обеспечивающие подачу в цилиндры двигателя дополнительного воздуха, что способствует более полному сгоранию топлива.

СОДРУЖЕСТВО ПРИРОДЫ И ЧЕЛОВЕКА В БОРЬБЕ С ЗАГРЯЗНЕНИЕМ ВОЗДУХА И ВОДЫ

Давно известно, что в природе непрерывно идут процессы самоочистки. Эти процессы помогают нейтрализовать большое количество различных вредных веществ на суше и на море. Но никакие

процессы самоочистки не помогут, если к природным богатствам относиться бесконтрольно.

В настоящее время вода и воздух составляют предмет пристального внимания и изучения специалистов по многим научным направлениям. Надо сказать, что очистные сооружения нередко бывают дороже основного производства, поэтому необходимо разрабатывать такие технологические циклы, чтобы можно было использовать все вредные отходы производства, а не выбрасывать их. Даже самый приблизительный анализ развития современной промышленности показывает, что загрязнение окружающей среды связано с интенсификацией технологии, активным наращиванием мощностей и сосредоточением многих предприятий в одном районе. Такое положение неизбежно ведет к увеличению и концентрации ядовитых выбросов в атмосфере. Поэтому принимаемые сейчас меры своевременны и крайне важны. Весьма актуально звучит сегодня выражение: «Или люди сделают так, что в воздухе станет меньше дыма, или дым сделает так, что на земле станет меньше людей».

Как же бороться с загрязнениями? Пока еще организация «беструбных» и «бессточных» заводов — дело будущего. Несомненно, что в будущем будут, наконец, созданы такие аппараты и разработаны такие замкнутые технологические циклы, что ни одного грамма токсичного вещества не сможет попасть в окружающую среду из абсолютно герметичных аппаратов. Конечно, так будет, но как обстоит дело теперь?

Еще сравнительно недавно остро стояла проблема озера Байкал. Строительство и пуск первой очереди целлюлозно-бумажного комбината грозили привести к обширному загрязнению сточными водами озера Байкал, к гибели его обитателей. Своевременно принятые меры по созданию очистных сооружений помогли ликвидировать угрозу.

Возникает вопрос: а хватает ли чистого воздуха для разбавления вредных «выбросов» в атмосфере?

Вот здесь-то и следует вспомнить о процессах самоочистки происходящих в природе. Если бы таких процессов не существовало, то, несомненно, атмосфера уже давно была бы непригодной для жизни. В природе происходят такие процессы, которые способны в самый короткий период выбросить из недр земли миллионы и миллиарды тонн ядовитых веществ. Взять, к примеру, вулканы, которые почти мгновенно превращают огромные массы чистого воздуха в ядовитую смесь, не пригодную для дыхания любого живого организма. Сопоставим по величине загрязнения атмосферы, вызванные производственной деятельностью человека, с вредными выбросами в результате природных явлений. Так, в атмосферу ежегодно попадает около $22 \cdot 10^7$ *т* оксида серы (II), причем лишь третья часть может быть отнесена за счет промышленного загрязнения. Природные источники за год выделяют $77 \cdot 10^7$ *т* оксида азота (IV), а на долю производства приходится $53 \cdot 10^6$ *т*. Заводы, автомобили и электростанции к «ядовитому букету» добавляют

$304 \cdot 10^6$ *т* оксида углерода (II) в год и столько же падает на долю природных процессов.

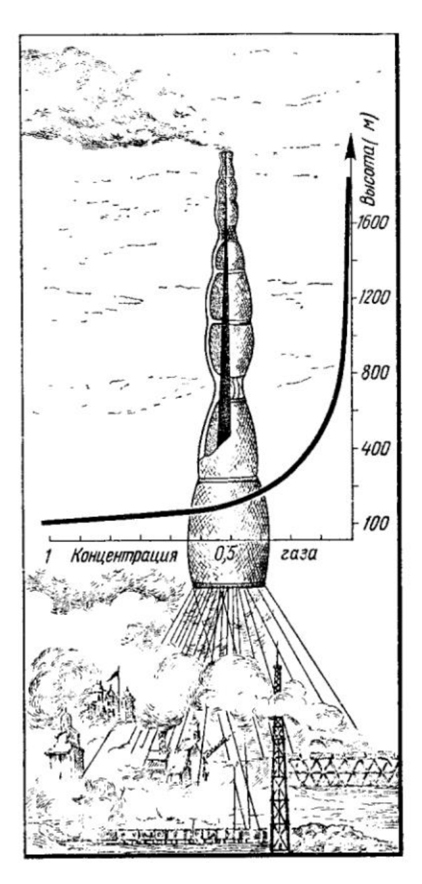


Рис. 27. Зависимость концентрации вредных примесей в воздухе от высоты их вывода в атмосферу.

В настоящее время различные вредные вещества, выбрасываемые предприятиями, необходимо выводить на достаточную высоту в атмосферу (рис. 27) или выводить далеко за пределы городской черты.

Оригинальная идея создания надувных труб-дирижаблей, вернее, газонаполненных труб полужесткой конструкции предложена проф. И. Л. Варшавским.

Такие трубы вполне могут использоваться промышленными предприятиями и стоимость их в 2—3 раза дешевле стальных и кирпичных. Такие трубы могут быть любой длины и даже превышать 1000 *м*. Легкая надувная труба из современных полимерных материалов дает возможность быстро ее монтировать и в случае необходимости перевозить на значительные расстояния (рис. 28.). Не исключено, что одной трубой могут пользоваться несколько предприятий.

Высокие дымовые трубы (100—200 *м*) усиливают тягу и улучшают горение. Газы и зола выбрасываются ими в более высокие слои атмосферы, разбавляются в воздушном океане и выпадают на землю на более далеком расстоянии от населенного пункта.

Современная техника располагает весьма эффективными средствами, позволяющими в значительной мере освободиться от вредных примесей, содержащихся в промышленных выбросах. К ним относятся, например, золоуловители, задерживающие золу из дымовых газов.

Для очистки воздуха от радиоактивных загрязнений применяют химические поглотители и фильтры, представляющие собой различные органические и неорганические материалы.

В перспективе для полного устранения загрязнения воздуха автомобильный и автобусный транспорт будет заменен электрическим (троллейбусы) транспортом, предусмотрено также внедрение

автомобилей на электрической тяге (электромобили).

Уже в настоящее время ряд основных магистралей железнодорожного транспорта переведен на электрическую тягу: дымящие паровозы заменены электровозами. В дальнейшем десятки тысяч километров железных дорог будут электрифицированы.

Известно, что в черной металлургии ежегодно выбрасывается в воздух вместе с доменными газами в виде пыли большое количество руды (около 6 млн. *т*), на цементных заводах 10% готовой продукции выбрасывается в атмосферу в виде тончайшего порошка.

Улавливание этих отходов и их использование в народном хозяйстве дали бы определенный экономический эффект. Возможно, через 10 лет чистота воздуха наших городов будет полностью удовлетворять самым строгим медико-биологическим требованиям, а в 2000 году загрязнение снизится в 40—50 раз по сравнению с тем, которое наблюдается теперь в атмосфере крупных индустриальных городов.

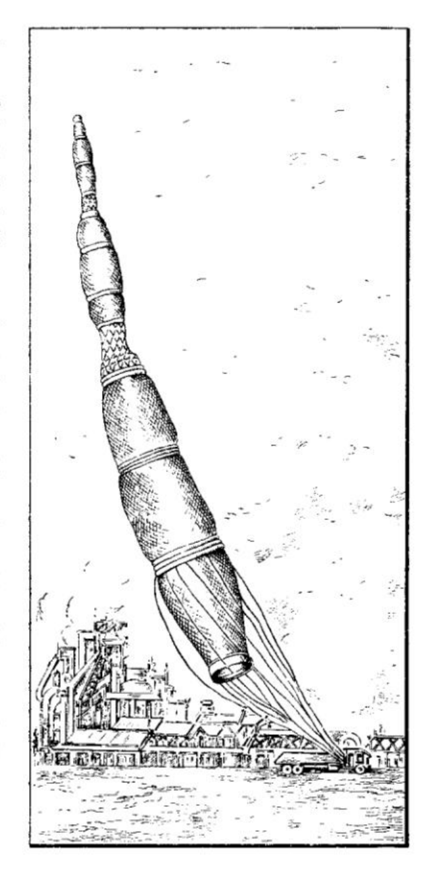


Рис. 28. Надувная труба из полимерных материалов.

А. С. Кольцов

КРЕМНИЙ

Заглянуть в глубины Земли очень трудно. И хотя этому в какой-то мере помогают и горообразования, происходившие в различные геологические эпохи и поднявшие с глубины многие породы, не образующиеся вблизи поверхности, и сверхглубокое бурение, фактически же более или менее достоверно судить о составе и строении земного шара можно только до глубины 16—20 *км*, тогда как радиус Земли превышает 6 тыс. *км*. Но и в этом относительно тонком слое в настоящее время насчитывается более 2 тысяч известных минералов, огромное число различных минеральных форм и пород. Каждый год их список продолжает увеличиваться. И все это мно-

гообразие форм сложено всего лишь из немногим более 100 элементов, составляющих периодическую систему Д. И. Менделеева. Но не все химические элементы в равной мере распространены в земной коре. Наиболее распространенными являются кислород, кремний, алюминий, железо, кальций, калий, магний, титан, водород и углерод, на долю которых приходится более 99% всего состава изученной части земной коры.

В данной статье речь пойдет о кремнии. После кислорода, который составляет около 47% литосферы (земной коры), кремний занимает второе место, его содержание оценивается в 27,5%. Кремний, как большинство других элементов в Земле, в чистом виде не встречается. Кремний входит в состав огромного числа минералов, получивших название силикатов. На их долю приходится около одной трети всех известных науке минеральных форм. А если принять во внимание, что силикаты составляют 75% земной коры по массе, не считая еще 12% свободного кремнезема (преимущественно в виде кварца и опала), исключительная роль кремния становится очевидной. Кроме того, соединения кремния входят также в состав растительных и животных организмов, хотя в значительно меньшем количестве, чем кальций. И все же соединения кремния в некоторых случаях необходимы для образования твердых скелетных частей и тканей. Особенно много кремния накапливается в морских организмах, как растительных, так и животных (диатомовые водоросли, радиолярии и др.). Эти организмы могут поглощать кремний из растворов и даже разлагать некоторые силикаты и использовать освободившийся кремнезем.

Силикаты по своей распространенности занимают первое место среди других классов минералов. Число силикатов исчисляется сотнями, и даже краткий обзор их занял бы очень много места, поэтому ограничимся лишь общими сведениями о всей группе в целом.

Силикаты — это минералы, получившие название по наличию в своем составе кремния (от лат. silicium). Большинство минералов этой группы образовалось при застывании расплавленной магмы, причем считается, что в первую очередь выделялись силикаты с низким содержанием SiO_2 (ортосиликаты), а затем — с более высоким (полевые шпаты, слюды и, наконец, чистый оксид кремния (IV), т. е. кварц). Часть силикатов образовалась из магматических пород при последующем воздействии физических и химических факторов (температура, давление, вода, различные химические растворы). Образуются силикаты и при механическом разрушении пород при дальнейшем действии воды и оксида углерода (IV).

Силикаты не имеют характерного цвета, многие из них прозрачны или полупрозрачны, тверды и тугоплавки, обладают стеклянным блеском. Помимо кремния и кислорода чаще всего в силикатах содержатся алюминий, магний, железо, кальций, натрий, калий. Всего в различных силикатах обнаружено 35 элементов, не считая водорода и кислорода. Химические формулы силикатов, как правило, очень сложны.

Современные рентгенометрические исследования позволяют наиболее точно и полно классифицировать силикаты по особенностям кристаллических структур этих соединений.

Силикаты, так разнообразно представленные в природе, естественно, не могли остаться не замеченными человеком. И действительно, на переработке силикатов основываются некоторые древние и важные отрасли промышленности, сохранившие свое значение до наших дней. К ним относится производство керамических изделий. Главным сырьем здесь служит глина, образовавшаяся из силикатов вулканического происхождения в результате выветривания. В зависимости от используемого сырья можно получить большое количество керамических материалов, обладающих различными свойствами. Одним из самых ценных керамических материалов является фарфор.

Большую роль для металлургии и некоторых химических процессов играет производство силикатных огнеупорных материалов, используемых для футеровки химических аппаратов.

Общеизвестно значение стекла. Области применения его в технике, науке, повседневной жизни трудно перечислить. Обычное оконное и бутылочное стекло представляет собой двойной силикат натрия и кальция приблизительного состава $Na_2O \cdot CaO \cdot 6SiO_2$. Его получают сплавлением смеси кварцевого песка, известняка и соды. Хрусталь, используемый для изготовления всевозможных ваз, посуды, вместо кальция содержит свинец, а вместо натрия — калий. Специальное лабораторное стекло содержит большое количество оксида кремния (IV) SiO_2, а также бор, алюминий, магний, кальций.

Большое значение для промышленности имеет цемент. Цемент представляет собой смесь основных силикатов кальция (основной компонент — силикат кальция $3CaO \cdot SiO_2$), алюмината кальция и феррита кальция.

Многие силикаты являются ценными полезными ископаемыми. Среди нерудных ископаемых следует отметить всевозможные драгоценные камни (берилл, топаз, изумруд), изоляционный материал (слюда). Реже силикаты служат рудами для получения некоторых металлов, в частности алюминия (нефелин, дистен), никеля (гарниерит), бериллия (берилл, гельвин), лития (сподумен), цезия (поллукс).

Большую роль в строении Земли, кроме силикатов, играет оксид кремния (IV) SiO_2, встречающийся в природе как в чистом виде, так и в составе многих пород. Оксид кремния (IV) SiO_2 образует три кристаллические модификации (кварц, тридимит, кристобалит) и несколько скрытокристаллических и аморфных форм.

Наибольшее распространение и значение имеет кварц. Его можно встретить и в качестве одного из главных породообразующих минералов (гнейсы, сланцы, граниты), и в виде различных по мощности и протяженности кварцевых жил в ассоциациях с самыми различными минералами, связанными с кварцем генетически. Особую

ценность представляют кристаллы кварца, чаще называемые горным хрусталем. Чистый хрусталь прозрачен и бесцветен, но может быть окрашен различными примесями в дымчатый топаз, черный марион, желтый цитрин, фиолетовый аметист. Как правило, кристаллами кварца обрастают пустоты и трещины в породах, образуя изумительные по красоте композиции — друзы.

Кроме названных кристаллических форм, в природе, как отмечалось выше, имеется большая группа скрытокристаллических и аморфных образований оксида кремния (IV). К скрытокристаллическим структурам относятся халцедон, агат, оникс. Халцедон представляет плотную прозрачную разновидность SiO_2. Чаще он окрашен в различные цвета с оттенками: молочно-серый, синевато-черный (сапфирин), желтый, красный (сердолик) и др. Необыкновенно красивы агаты и ониксы. Сложены они из концентрических или плоскопараллельных слоев (у оникса более плотная по сравнению с агатом слоистость) халцедона, образовавшихся в пустотах вулканических пород в результате последовательных осаждений из растворов. Богатая игра красок, причудливые узоры придают этим камням нарядный и привлекательный вид.

К аморфным разновидностям относятся опалы — различные гели кремнезема. Благородный опал, особо чистая форма, представляет собой белый и прозрачный минерал, дающий красивую игру цвета.

Кварц и его различные формы находят, пожалуй, самое широкое применение среди всех соединений кремния. Халцедон, агат, оникс используются в ювелирной промышленности, из них изготавливают подпятники для различных точных механизмов, опорные призмы, химические ступки, часовые камни. Плавленный кварц идет на изготовление кислотостойкой огнеупорной посуды, а лампы из кварцевого стекла применяются в медицине для лечения ультрафиолетовыми лучами. Тонкие кварцевые пески используются как абразивный материал и для изготовления стекла, фарфора, фаянса. Бесцветные чистые кварцевые кристаллы применяют в оптической промышленности.

Но самое большое значение, несомненно, кварц имеет в радиотехнической промышленности. Из кристаллов кварца, являющихся отличными пьезоэлектриками, изготавливают стабилизаторы радиоволн, резонаторы и другие приборы, без которых развитие сегодняшней радиоэлектроники немыслимо. Для этих целей пригодны лишь совершенно чистые и однородные кристаллы с размером не менее 3,5 *см* между противоположными гранями призмы. И хотя в настоящее время пьезоэлектрический кварц выращивается искусственным путем, роль природных кристаллов, обладающих более высокими техническими качествами, продолжает оставаться главенствующей.

Поискам и разработкам месторождений пьезооптического кварца, считающегося одним из самых ценных полезных ископаемых, придается огромное значение.

Чистый кремний впервые был получен сравнительно недавно. Удалось сделать это только в 1822 г. Я. Берцелиусу путем восстановления фторида кремния SiF_4 металлическим калием при температуре около 400° С. Еще легче получить кремний восстановлением оксида кремния (IV) металлическим магнием:

$$SiO_2 + 2Mg \rightarrow Si + 2MgO$$

Чистый кремний образует блестящие серые, очень твердые хрупкие кубические кристаллы с плотностью 2,33. Кремний не растворяется ни в одном растворителе, за исключением некоторых расплавленных металлов (Al, Ag).

В химических соединениях кремний проявляет степень окисления +4. При низких температурах кремний химически инертен, но при повышенных температурах реагирует со многими веществами. Так, при температуре 500° С он реагирует с хлором и бромом, образуя соответствующие галогениды. С серой кристаллический кремний реагирует при температуре около 600° С, образуя сульфид кремния SiS_2. С азотом он реагирует при 1000° С с образованием нитрида Si_3N_4, с углеродом и бромом при 2000° С образуются силициды SiC и SiB_3. В кислороде элементарный кремний воспламеняется при температуре 600° С и соединяется с ним с выделением большого количества теплоты, образуя оксид кремния (IV) SiO_2. При высокой температуре кремний соединяется и со многими металлами. При комнатной температуре реагирует только с фтором, образуя флорид кремния SiF_4. С гидроксидами щелочных металлов кремний реагирует и на холоду, образуя соответствующий силикат и водород.

Область применения кремния довольно широка. Особенно часто он используется в металлургии. Благодаря своему большому сродству к кислороду, кремний применяется для восстановления оксидов, растворенных в металлах. Присутствие небольшого количества кремния во многих сплавах придает им устойчивость к коррозии, повышает твердость, однако избыток кремния может вызвать излишнюю хрупкость. Кремний является одним из элементов при производстве особо прочных легированных сталей и чугунов (цв. рис. IV, V).

В последнее время в связи с бурным развитием радиоэлектроники химически чистый кремний во все большем объеме используется при изготовлении фотоэлементов, выпрямителей и транзисторов. И хотя кремниевые полупроводниковые приборы по чувствительности несколько уступают аналогичным германиевым, они обладают и неоспоримыми преимуществами, так как работают при температуре 250° С против 75° С у германия.

От кремниевого топора и кресала первобытного человека до современных пьезокварцевых резонаторов и транзисторов — путь огромный и весьма показательный. Но практически неограниченное количество этого интересного элемента в окружающей нас среде, несомненно, приведет к открытию новых областей применения как самого кремния, так и его многочисленных соединений.

Сванте Аррениус

КУЛЬТУРНАЯ ЦЕННОСТЬ КРЕМНИЕВОЙ КИСЛОТЫ

Каменная и костяная утварь вместе с огнем были главными пособниками в обиходе человека в древнейшие времена каменного века (рис. 29), так называемого палеолитического периода. Во время перехода от древнейшей к более поздней каменной эпохе появляется новый материал, имеющий громадное значение для человечества,— обожженая глина. В датских становищах — доисторических остатках человеческих поселений — и в кучах более позднего периода древнего каменного века находят черепки очень грубых горшечных изделий (рис. 30). Без сомнения, человек обязан случаю, научившему его искусству изготовлять вещи из обожженной глины; вероятно, его внимание обратили на себя твердые куски глины, примененной в качестве очага. При действии огня они спеклись и не разбухли более в воде. Это привело человека к открытию нового, особенно полезного для него материала.

Первые глиняные горшки, без сомнения, были сделаны так, что находящаяся везде в большом количестве на поверхности земли глина была замешана с водой в мягкую пластическую массу; эта масса была руками распластана в пластины, из которых были вылеплены желаемые сосуды и потом обожжены.

Этот первоначальный метод еще до сих пор в ходу у многих африканских и американских племен. Гораздо позже, вероятно в Египте, изобретен вращающийся круг. Он очень облегчает изготовление всякого рода глиняных сосудов. Но даже и без этого приспособления умели делать очень красивые сосуды. Производство глиняных сосудов имело большое значение для развития художественного чувства человека, так как глина прямо-таки требует орнамента. Наблюдали, конечно, что отпечатки пальцев, случайно оставшиеся на вылепленных предметах, сохранялись после обжига, и стали находить удовольствие, делая украшения правильным расположением таких отпечатков. Впоследствии пришли также к мысли делать эти украшения, выдавливая их в глине при помощи какого-нибудь острого орудия.

Силикаты, т. е. соли кремниевой кислоты, принадлежат к наиболее распространенным в твердой земной коре веществам. Поэтому они имеют для нас большое значение. Несмотря на это, их химические свойства сравнительно мало изучены. Это зависит от того, что они большею частью нерастворимы и мало поддаются действию реагентов. Они тугоплавки и с трудом кристаллизуются из расплавленного состояния при охлаждении. Чистая глина называется каолином. Ее состав выражается химической формулой $(SiO_2)_2 \cdot Al_2O_3 \cdot 2H_2O$. Чистый каолин белого цвета и употребляется для выделки фарфора. Он образуется при выветривании полевого шпата. При 500 °C он теряет воду и частично распадается на

кремниевую кислоту и окись алюминия, растворимую в соляной кислоте. При дальнейшем нагревании до 900° С кремниевая кислота снова соединяется с окисью алюминия, которая тогда уже не растворяется соляной кислотой. На этом и основано действие обжига на глину.

Обыкновенная глина окрашена в серый цвет органическими веществами. Она обычно содержит соединения железа, которые сообщают черепице красный цвет. Присутствие извести в виде грубых зерен вредит тем, что они при обжиге переходят в обожженную известь, поглощающую влагу из воздуха, при этом глиняная вещь, например черепица, трескается.

Свободная кремниевая кислота уменьшает окрашивание железом. Содержание гипса в глине вызывает белый налет на черепице. Часто наблюдается желтоватый оттенок; он вызывается гидратом окиси железа. Многие глины, содержащие силикат железа, окрашены в зеленый цвет. Чистый каолин очень тугоплавок, или, как говорят, огнеупорен. Он плавится при 1800° С, но спекается уже при 1400° С. Примеси понижают точку плавления. Во всех почти глинах находится слюда. Ее присутствие благоприятно действует на обжигание глины, так как она играет роль плавня, понижая точку плавления; но она должна быть очень мелкозернистой, так как иначе получается неравномерная мас-

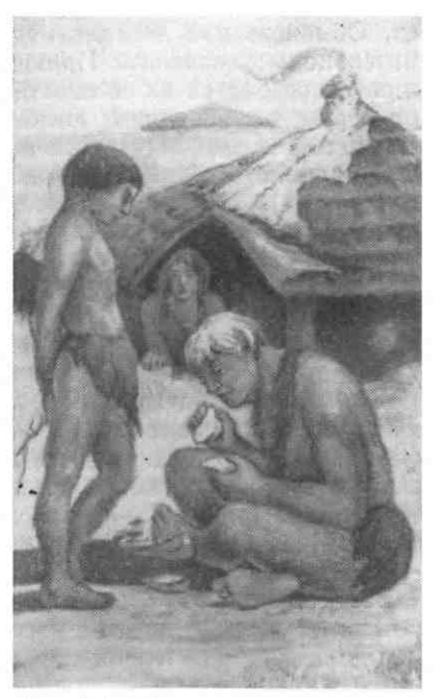


Рис. 29. Изготовление кремневых орудий в каменном веке.

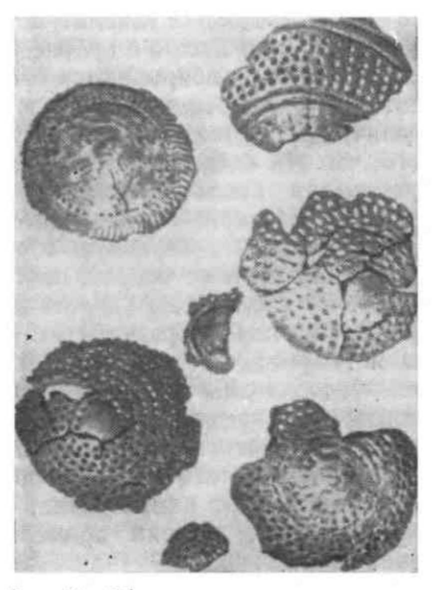


Рис. 30. Образцы глиняных черепков посуды каменного века.

са. Обыкновенная черепица, содержащая известь и железо, сравнительно легкоплавка... Применение глины для гончарных изделий основывается на ее пластичности. Эта пластичность зависит от формы частиц глины, имеющих вид тонких листочков. Грубозернистый каолиновый песок не обладает пластичностью и не может применяться для производства фарфора. Напротив того, очень пластичен смоченный водой слюдяной порошок и еще в большей степени толченый глауконит — силикат, содержащий окиси калия, магния и железа, а также воду. Оба эти минерала состоят из тонких кристаллических листочков. В гончарном деле, после того как материал очищен отмучиванием, производятся следующие операции: 1) замешивание с водой, 2) формовка, 3) высушивание и обжигание и, наконец, если нужно, 4) глазуровка.

При высыхании изделий большая часть воды улетучивается и предметы сокращаются в объеме. Это усыхание составляет 2—20%, смотря по содержанию воды и песка в глине. Оно позволяет легко вынимать сформированные предметы из пористых форм, в которых их сушили. При обжиге происходит дальнейшее усыхание, и притом тем больше, чем выше температура обжига. Эта усадка, причина которой еще не выяснена, вызывается, по-видимому, тем, что некоторые составные части глины плавятся.

После испарения воды в массу проникает воздух и делает предмет до известной степени пористым, что желательно для многих целей, например для изготовления дренажных труб и фильтров.

Чтобы сделать глиняные сосуды водонепроницаемыми и придать им более красивый вид, их покрывают глазурью. Глазурь есть то же стекло, состоящее главным образом из соединений натрия, свинца, олова, бора вместе с кремнеземом и глиной. Обожженные глиняные предметы покрываются смесью подходящего состава и снова нагреваются. Кремниевая кислота способна при нагревании вытеснять другие кислоты: угольную, соляную и т. д. Это зависит от того, что эти кислоты летучи при высокой температуре, тогда как кремниевая кислота нелетуча. Самая простая глазировка носит название «соляной» и производится просто тем, что во время обжига бросают в печь поваренную соль. Она при этом улетучивается, и влажные пары ее соприкасаются с глиняным предметом, благодаря чему кремниевая кислота вступает во взаимодействие с хлористым натрием и образует стекло, остающееся на поверхности глины и покрывающее ее... Впоследствии нашли, что окись свинца очень удобна для глазури, и стали покрывать неглазурованные обожженные предметы смесью соли свинцовых белил или сурика с кварцевым песком, глиной и мелом и нагревать достаточно сильно для плавления этого слоя. Для получения непрозрачной белой глазури прибавляют окиси олова, дающей молочно-белую окраску. В фаянсовых глазурях применяют олово с четырьмя частями свинца...

Чтобы получить настоящий просвечивающий фарфор, его нужно при обжиге нагреть настолько сильно, чтобы он наполовину рас-

плавился. Для того чтобы не потерялась форма, надо делать подпорки, и все-таки получается много брака. Изделия такого рода становятся дорогими и остаются предметом роскоши. Наиболее дешевым является глазурованный окисью олова фаянс, обожженный при 1000°. Это устраняет значительное сокращение объема после обжига. Благодаря незначительному сокращению при обжиге и прочности массы не наступает искажение формы и получается сравнительно мало брака. Это и есть тот сорт фарфора, который употребляется в ежедневном обиходе и имеет наибольшее практическое значение.

Важное значение имеет гончарная глина, которая при обжигании плавится частично и этим подходит к настоящему фарфору. Она отличается от этого последнего, однако, тем, что не просвечивает; это зависит от примеси грубого кварцевого песка, который не растворяется в остальной массе. Она, кроме того, сильно окрашена соединениями железа и марганца. Посуду делают довольно толстостенную, так что она, несмотря, на частичное плавление при обжиге, не теряет своей формы. Эту глину часто глазуруют, бросая в печь при самой высокой температуре поваренную соль. Если нужна особенная водонепроницаемость, то глазуруют смесью буры или мела с полевым шпатом...

Высокая температура обжига для чистой глины, даже с примесью кварца, делает примесь посторонних силикатов щелочных металлов желательной. Иногда их прибавляют искусственно, чтобы понизить точку плавления. Качество китайского фарфора зависит от прибавления чрезвычайно тонкозернистой калийной слюды. При известных условиях калийный полевой шпат распадается на кварц и слюду. Один из таких продуктов распада, называемый петунцией, встречается в Китае и прибавляется к каолину при приготовлении глины. Начало китайской фарфоровой промышленности относится приблизительно к 200 г. и достигает высокого развития при династии Минк (1368—1664). Вследствие чрезвычайно тонкой зернистости китайская фарфоровая масса обладает большой пластичностью, что является громадным преимуществом при производстве.

Большое совершенство этрусских глиняных ваз, которые находят в громадном количестве в Италии, зависело от нахождения в этой местности глины с большим содержанием слюды, а также железа и извести: глина эта особенно легкоплавка и обжигается при 1000°. При 1070° она плавится в бурое стекло. Если превысить температуру обжига только на 25°, то масса размягчается и окрашивается в бурый цвет. Нужно было большое искусство, чтобы точно поддерживать температуру обжига,— оно, бесспорно, заслуживает удивления. Эти глиняные изделия окрашены в красный цвет и украшены черными рисунками. Этрусские изделия отличаются иногда очень изящной, тонкой работой при крупных размерах (находят вазы до 50 сантиметров в диаметре), и нельзя не удивляться необычайному искусству этих ремесленников седой древности.

(Книга для чтения по химии, ч. I. М., Учпедгиз, 1960, стр. 384—391.)

А. И. Янклович

КОЛЛОИДНОЕ СОСТОЯНИЕ ВЕЩЕСТВА

Наблюдая реальный мир, каждый исследователь пытается установить логическую связь между явлениями и найти общее в самых разнообразных случаях. В химии это часто приводит к тому, что новые свойства, присущие, как сначала кажется, отдельным веществам, обнаруживаются и у целого ряда других хорошо известных веществ и связаны просто с их новым, ранее не изученным, состоянием.

Именно так было в случае коллоидных систем. Некоторые из них, как например растворы коллоидного золота, рубиновые стекла, были известны еще во времена алхимиков. Однако только в середине XIX в. благодаря работам итальянского ученого Франческо Сельми и англичанина Томаса Грэма было введено представление о коллоидах, как об особой группе веществ. Растворы их отличались от обычных, так называемых *истинных* растворов, в частности, тем, что растворенное вещество не проходило через фильтры с очень тонкими порами (пергамент, животный пузырь). Первоначально считали, что этим признаком обладают вещества, неспособные кристаллизоваться из раствора, такие, как клей, крахмал, желатина. Поэтому Т. Грэм и дал им название *коллоиды*, т. е. клееобразные, в отличие от кристаллических веществ (*кристаллоидов*). Однако уже в 1910 г. русский ученый П. Веймарн показал, что одно и то же вещество может обладать как свойствами кристаллоида, так и давать коллоидные растворы. Примером является хлорид натрия, который в воде дает истинный раствор, а в бензоле — коллоидный. Следовательно, более правильно говорить не о коллоидных веществах, а о *коллоидном состоянии вещества*.

В чем же особенности коллоидного состояния вещества? Для того чтобы ответить на этот вопрос, нам придется познакомиться с несколькими новыми понятиями. Первое из них — *дисперсность*, или степень раздробленности вещества. Всякое вещество может быть доведено до степени большей или меньшей дисперсности — это *дисперсная фаза*[1] вещества. Среда, в которой оно распределено, носит название *дисперсионной среды*. Таким образом любая дисперсная система состоит из двух фаз и, следовательно, является *гетерогенной*, так как между частями системы есть поверхности раздела. Система, внутри которой нет поверхностей раздела, отделяющих друг от друга части системы, отличающиеся по свойствам, называется *гомогенной*.

Дисперсные системы могут быть классифицированы по различным признакам. Например, по величине частиц дисперсной фазы:

---

[1] *Фаза* — это совокупность всех гомогенных частей системы, одинаковых по составу и по физическим и химическим свойствам.

Тип	Величина частиц
Грубодисперсные системы	больше 0,1 *мкм* (10^{-7} *м*)
Коллоидные системы	от 0,1 *мкм* до 1 *нм* (10^{-7}—10^{-9} *м*)
Молекулярно- и ионнодисперсные системы	меньше 1 *нм* (10^{-9} *м*)

Можно классифицировать дисперсные системы по агрегатному состоянию дисперсной фазы и дисперсионной среды:

Дисперсионная среда	Дисперсная фаза	Типы дисперсной системы	Примеры
Жидкость	Твердое тело	Суспензии, золи	Золи металлов, природные воды
	Жидкость	Эмульсии	Молоко, природная нефть
	Газ	Пены, газовые эмульсии	Мыльная пена
Твердое тело	Твердое тело	Минералы, сплавы	Рубин, сталь
	Жидкость	Пористые тела, минералы	Влажный грунт, опал
	Газ	Пористые тела	Сухой грунт, активированный уголь, пенопласт
Газ	Твердое тело	Аэрозоли	Пыль, дым
	Жидкость	Аэрозоли	Туман, облако

Для обозначения систем, степень дисперсности которых лежит в коллоидной области, пользуются общим термином *золь*. Когда твердая дисперсная фаза распределена в жидкости — это *суспензия* или коллоидный раствор (если размеры частиц твердой фазы лежат в пределах коллоидной области). Системы, где и фаза и среда являются жидкостями, называются *эмульсиями*, а системы с газообразной дисперсионной средой — *аэрозолями*.

И, наконец, есть еще способ классификации дисперсных систем по степени взаимодействия между дисперсной фазой и дисперсионной средой. Системы, в которых это взаимодействие проявлено

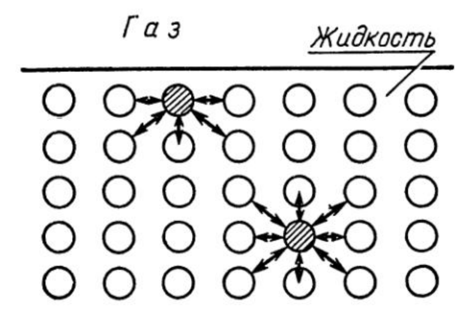


Рис. 31. Граница раздела фаз между жидкостью и газом.

слабо, например частицы металлов или галогенидов серебра в воде, называются *лиофобными* (гидрофобными). В случае же сильно выраженного взаимодействия этих двух фаз, как например глина в воде, говорят о *лиофильных* (гидрофильных) системах. В этом случае частицы покрываются сольватными (гидратными) оболочками из молекул среды (воды). К лиофильным системам относятся, например, растворы высокомолекулярных соединений (ВМС), таких, как белки, каучук и т. п. Они полностью растворяются до молекул. При этом получаются гомогенные истинные растворы. Однако они обладают свойствами коллоидов, так как гигантские молекулы (макромолекулы) ВМС по размерам соответствуют частицам коллоидных систем.

В чем же заключаются особенности коллоидного состояния вещества, которые вызвали появление самостоятельного раздела науки, именуемого коллоидной химией. Эти особенности связаны с тем, что вещество в коллоидном состоянии имеет большую площадь (S) поверхности раздела между фазами. Если кубик вещества с ребром 10^{-2} *м* ($S = 6 \cdot 10^{-4}$ *м*^{2}) раздробить на кубики с ребром 1 *мм*, то при том же суммарном объеме общая поверхность раздела увеличивается в 10 раз ($S = 6 \cdot 10^{-3}$ *м*^{2}). Если же раздробить вещество до размеров коллоидных частиц (10^{-7} — 10^{-9} *м*), то суммарная поверхность 1 *см*^{3} вещества будет составлять уже сотни и тысячи квадратных метров.

Если мы рассмотрим границу раздела фаз, например жидкость—воздух, то увидим (рис. 31), что две молекулы вещества, одна из которых находится в глубине жидкости, а другая — на поверхности, энергетически не равноценны. На первую молекулу со стороны окружающей жидкости действуют силы, уравновешивающие друг друга. На молекулу же, находящуюся в поверхностном слое на границе раздела фаз, сверху и снизу действуют разные по величине силы. Аналогичная картина характерна для любой поверхности раздела фаз. Работа, затраченная при размельчении вещества (т. е. при увеличении его поверхности) на разрыв связей между молекулами, накапливается в виде потенциальной энергии ненасыщенных связей на границе раздела фаз. Чем больше поверхность раздела, тем больше эта избыточная поверхностная энергия. При переходе от грубодисперсных систем к коллоидным увеличивается площадь поверхности раздела фаз, которая достигает своего максимального значения именно в коллоидной области. Дальнейшее диспергирование

уже не приводит к увеличению свободной поверхностной энергии, так как при переходе к молекулярно-ионным размерам система становится гомогенной и понятие границы раздела фаз исчезает. Поэтому именно в коллоидной области многие свойства вещества, обычно не зависящие от размеров тел, изменяются и становятся функцией размера частицы, т. е. дисперсности. Например, вещество в коллоидном состоянии обладает более интенсивной окраской, большей прочностью и твердостью по сравнению с веществом в состоянии меньшей раздробленности. Проявляются и некоторые новые свойства, характерные только для коллоидного состояния, связанные преимущественно с тем фактом, что вещество в коллоидном состоянии обладает большей энергией, большей активностью. За счет этой энергии ненасыщенных связей частица дисперсной фазы может притягивать из окружающей среды молекулы или ионы растворенных в ней веществ (адсорбция), молекулы самой среды (сольватация) или другие частицы дисперсной фазы (коагуляция).

Так как коллоидные системы занимают промежуточное положение между грубодисперсными и молекулярными, то они могут быть получены двумя путями: дроблением вещества (методы диспергирования) или, наоборот, объединением молекул в коллоидные частицы (конденсационные методы). Диспергирование осуществляется путем измельчения вещества в различных мельницах (шаровых, вибрационных), а также с помощью ультразвука. Конденсационные методы обычно основаны на химических реакциях, приводящих к образованию нерастворимых продуктов, причем для предотвращения выпадения этих продуктов в виде обычных осадков реакции проводят при определенных условиях (концентрация, температура) в присутствии стабилизаторов — веществ, препятствующих укрупнению частиц. Для очистки золей от растворенных молекул и ионов применяют *диализ*.

Простейший диализатор (рис. 32) представляет собой сосуд, разделенный на две части полупроницаемой мембраной с очень маленькими порами, через которые проходят обычные молекулы и ионы, но не проходят коллоидные частицы. С одной стороны мембраны наливают золь, с другой стороны — воду. Вследствие диффузии через поры мембраны молекулы или ионы удаляются из золя в воду. Следует напомнить, что *диффузия* — это самопроизвольный процесс выравнивания концентрации растворенного вещества по всему объему раствора. Наглядно познакомиться с этим процессом можно, поместив каплю чернил в стакан воды; через некоторое время окраска раствора станет равномерной, что свидетельствует о постоянстве концентрации раствора. Периодически меняя воду в диализаторе, можно добиться почти полной очистки золя от растворимых примесей. Для более быстрой очистки золя от электролитов через золь, помещенный между двумя мембранами, пропускают постоянный ток, т. е. совмещают процессы диализа и электролиза. Этот метод — *электродиализ* — находит широкое применение в науке и технике (рис. 33).

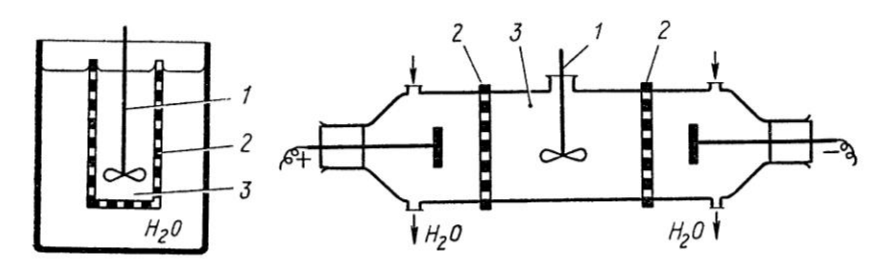


Рис. 32. Схема диализатора:
1 — мешалка; 2 — полупроницаемые мембраны; 3 — коллоидный раствор.

Рис. 33. Схема электродиализатора:
1 — мешалка; 2 — полупроницаемые мембраны; 3 — коллоидный раствор.

Проблемы, которыми занимается коллоидная химия, весьма разнообразны, поскольку коллоидные системы чрезвычайно распространены в природе: космическая пыль, составляющая значительную часть массы Вселенной, облака, природные воды, минералы, почвы, растения, животные, человек и предметы его обихода. Мы рассмотрим лишь некоторые явления, связанные с коллоидным состоянием вещества.

Так, например, рассеяние света в коллоидных системах, которое было известно еще с середины прошлого века. При пропускании света через коллоидный раствор образуется светящийся конус (эффект Тиндаля). По возникновению эффекта Тиндаля и по сей день отличают коллоидные растворы от истинных. На основе этого явления создан *ультрамикроскоп* — прибор, подтвердивший реальное существование коллоидных частиц и положивший начало бурному развитию коллоидной химии (рис. 34). В обычный микроскоп мы не видим частицы, размер которых меньше половины длины волны применяемого света, что для обычного света составляет около 0,2 *мкм* ($2 \cdot 10^{-7}$ *м*). В ультрамикроскопе мы наблюдаем частицы в виде светящихся точек, благодаря их способности рассеивать свет. Подсчитав число таких частиц в определенном объеме, мы можем оценить средний размер частиц, если он составляет не менее 2—5 *нм* ($2—5 \cdot 10^{-9}$ *м*). Следует отметить, что частицы, невидимые в обычный микроскоп, можно увидеть, уменьшив длину волны применяемого излучения. Этот принцип положен в основу электронного микроскопа, где вместо световых лучей используется поток быстрых электронов, обладающих, как известно, волновой природой. Длина волны в этом случае сильно уменьшается, что позволяет увидеть частицы размером 5—10 Å, т. е. $5—10 \cdot 10^{-10}$ *м*. С рассеянием света в коллоидных системах мы сталкиваемся на каждом шагу. Причина голубого цвета неба днем заключается в рассеивании более коротковолновой части спектра солнечного света. Лучи с большей длиной волны меньше рассеиваются и лучше проходят через атмосферу, поэтому, когда солнце нахо-

дится низко над горизонтом, мы можем наблюдать оранжево-красный восход или закат. На зависимости светорассеяния от длины световой волны основано также применение синего света, как наиболее хорошо рассеивающегося в воздухе, для светомаскировки, а красного, как наиболее хорошо проходящего через пыль или туман, для сигнализации.

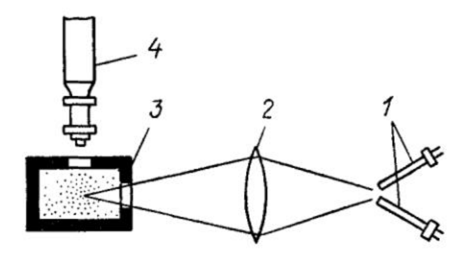


Рис. 34. Схема ультрамикроскопа:
1 — электрическая дуга; 2 — фокусирующая линза; 3 — кювета с коллоидным раствором; 4 — окуляр.

С особенностями коллоидного состояния вещества связано также такое важное явление, как адсорбция. Мы уже упоминали о том, что работа, затраченная на образование поверхности раздела фаз, приводит к накоплению энергии в межфазном поверхностном слое, иными словами, к появлению свободной поверхностной энергии F^s. Величина ее выражается соотношением:

$$F^s = \sigma \cdot S,$$

где σ — свободная энергия единицы поверхности (удельная свободная поверхностная энергия);

S — площадь поверхности раздела.

Процессы, протекающие самопроизвольно, всегда направлены в сторону уменьшения свободной энергии. Легко заметить, что уменьшение величины F^s может быть достигнуто двумя способами: 1) уменьшением величины поверхности S или 2) уменьшением удельной поверхностной энергии σ.

В системе, состоящей из одинаковых молекул, например, в чистой жидкости, величина σ (при данной температуре) имеет вполне определенное значение. Поэтому уменьшить величину F^s можно только за счет уменьшения площади поверхности, например, путем изменения ее формы. Именно по этой причине капля жидкости стремится принять форму шара, чтобы обладать минимальной поверхностью при данном объеме. В качестве примера можно привести капли дождя или мелкие капли ртути, т. е. такие случаи, где на форму капли еще не влияют силы тяжести или взаимодействия с окружающей средой.

В системе же, состоящей из двух или более веществ с различными значениями удельной поверхностной энергии σ, возможен другой путь понижения F^s, а именно: перераспределение молекул, приводящее к замене поверхности с большей величиной σ, на поверхность с меньшей величиной σ. Происходящее при этом изменение концентрации вещества в поверхностном слое (по сравнению с объемом фазы) называется *адсорбцией*. Всем вам известно применение адсорбции для поглощения отравляющих веществ из воз-

духа, для очистки различных жидкостей или извлечения из них ценных примесей. В качестве поглотителей (адсорбентов) применяют пористые тела и порошки — активированный уголь, силикагель, иониты.

При адсорбции кислорода на поверхности высокодисперсных порошков и аэрозолей может произойти резкое ускорение процесса окисления, что часто является причиной самовозгорания и взрыва таких, казалось бы, безопасных в обычном состоянии веществ, как мука, сахарная или угольная пыль. Многие биохимические процессы в живом организме также являются адсорбционными и осуществляются специфическими высокодисперсными системами — ферментами.

За счет адсорбции ионов на границе раздела твердой фазы с раствором электролита может возникнуть *двойной электрический слой*. Рассмотрим, например, случай образования частиц иодида серебра AgI в реакции взаимодействия нитрата серебра $AgNO_3$ с иодидом калия KI. При избытке иодида калия KI на поверхности образующихся частиц иодида серебра AgI будут адсорбироваться ионы I^-, имеющиеся в растворе. К этим ионам, образующим внутреннюю часть двойного электрического слоя, будут притягиваться из раствора *противоионы* K^+, которые образуют внешний слой зарядов. Часть этих противоионов удерживается у самой поверхности (плотный слой), другая часть подвижно распределена в растворе вблизи поверхности (диффузный слой). Коллоидная частица вместе с противоионами (*мицелла*) является в целом электронейтральной, и в рассматриваемом случае ее строение можно представить следующим образом: $[(AgI)_n \cdot xI^-] \cdot xK^+$. Строение же коллоидной частицы AgI, полученной в избытке $AgNO_3$, можно представить в виде: $[(AgI)_m \cdot yAg^+] \cdot yNO_3^-$. В первом случае твердая фаза заряжена отрицательно, а жидкая положительно, во втором — наоборот.

Образование двойного слоя характерно не только для коллоидных частиц, но и для других границ раздела твердой фазы с раствором электролита. Так, например, разности потенциалов, возникающие на границе раздела металлов с растворами электролитов, используются для создания химических источников тока (гальванических элементов).

С образованием двойного электрического слоя связаны *электрокинетические явления*, т. е. явления относительного перемещения фаз в электрическом поле или, наоборот, появления электрического поля в результате перемещения фаз. Если пропускать постоянный ток через коллоидный раствор, то возникает направленное движение заряженных частиц твердой фазы к соответствующему полюсу, которое называется *электрофорезом*. Если ток проходит через пористую систему с неподвижной твердой фазой, например керамическую диафрагму или грунт, то движение ионов диффузного слоя вызывает направленное течение всего раствора к соответствующему электроду — *электроосмос* (рис. 35). А если через такую систему

продавливать раствор электролита, то между концами пористой системы возникает разность потенциалов — потенциал *протекания* (рис. 36).

Электрокинетические явления находят широкое применение. Так, электрофорез применяется в радиотехнике для получения изоляционных покрытий на металле, а в биологии и медицине электрофорез белков используется для их разделения и анализа. Электроосмос применяется для удаления влаги из пористых систем, — в частности, разрабатываются методы электроосмотической осушки стен сырых зданий. Большой интерес представляет изучение потенциалов протекания, возникающих, например, при течении грунтовых вод. На этой основе разработан метод геологической разведки полезных ископаемых и водных источников.

Под *устойчивостью* дисперсной системы понимают способность дисперсной фазы сохранять исходные размеры частиц, а также исходное распределение их в дисперсионной среде. Находящиеся в непрерывном движении коллоидные частицы могут слипаться, образуя более крупные агрегаты, которые затем выпадают в осадок, что приводит к разрушению дисперсной системы. Этот процесс называется *коагуляцией*. Процесс коагуаляции идет самопроизвольно, поскольку при этом уменьшается свободная энергия. Обладая высокоразвитой поверхностью раздела фаз, а следовательно, и большой свободной энергией, коллоидные системы являются принципиально неустойчивыми.

Однако в ряде случаев коллоидные растворы могут существовать неограниченно долго. Это происходит потому, что между близко расположенными коллоидными частицами наряду с молекулярными силами притяжения существуют и силы отталкивания. Одна из причин существования сил отталкивания заключается в наличии двойного электрического слоя вокруг частицы, который защищает ее от приближения одноименно заряженных частиц. Добавление в коллоидный раствор электролита приводит к сжа-

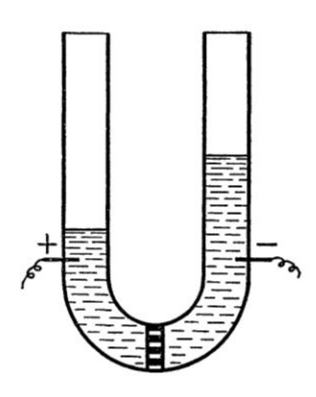


Рис. 35. Схема процесса электроосмоса.

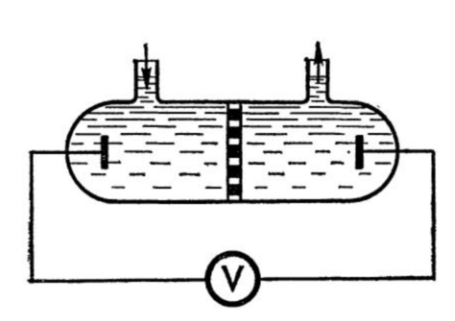


Рис. 36. Схема прибора для определения потенциала протекания.

тию диффузного слоя, к уменьшению сил отталкивания и, следовательно, к потере устойчивости. Коагуляция электролитами играет большую роль в целом ряде природных и технических процессов. Она используется для очистки природных и сточных вод, объясняет процессы образования почв.

Следует отметить, что проблема устойчивости дисперсных систем не может быть объяснена только наличием электростатических сил отталкивания одноименно заряженных частиц, возникающих при перекрытии диффузных слоев. Необходимо учитывать также и силы отталкивания неэлектростатического характера, связанные с наличием на поверхности частиц особых сольватных слоев, состоящих из молекул дисперсионной среды, а кроме того, возможность образования на поверхности частиц адсорбционной оболочки, обладающей высокой механической прочностью, что также препятствует слипанию частиц.

Таким образом, мы убедились, что большой и разнообразный мир явлений, которые изучает наука коллоидная химия, относится не к отдельным веществам, а связан с особым *коллоидным* состоянием вещества, зависящим прежде всего от размера его частиц.

М. В. Ломоносов

ПИСЬМО О ПОЛЬЗЕ СТЕКЛА

Неправо о вещах те думают, Шувалов,
Которые Стекло чтут ниже Минералов,
Приманчивым лучом блистающих в глаза:
Не меньше польза в нем, не меньше в нем краса.
Не редко я для той с Парнасских гор спускаюсь,
И ныне от нея на верьх их возвращаюсь,
Пою перед Тобой в восторге похвалу
Не камням дорогим, ни злату, но Стеклу.
И как я оное хваля воспоминаю,
Не ломкость лживаго я щастья представляю.
Не должно тленности примером тое[1] быть,
Чего и сильный огнь не может разрушить,
Других вещей земных конечный разделитель:
Стекло им рождено; огонь его родитель...
Но чтож, от недр земных родясь, произошло?
Любезное дитя, прекрасное Стекло.
Увидев смертные о как ему дивились!
Подобное тому сыскать искусством тщились,
И было в деле сем удачно мастерство:

---

[1] *Тое* — то.

Превысило своим раченьем естество.
Тем стало житие на свете нам щастливо:
Из чистаго Стекла мы пьем вино и пиво
И видим в нем пример бесхитростных сердец:
Кого льзя видеть сквозь, тот подлинно не льстец.
Стекло в напитках нам не может скрыть примесу,
И чиста совесть рвет притворств гнилу завесу.
Но столько ли уже, Стекло, твоих похвал,
Что нам в тебе вино и мед сам слаще стал?
Никак! Сие твоих достоинств лишь начало,
Которы мастерство тебе с природой дало...
Лекарства, что в Стекле хранят и составляют:
В Стекле одном оне безвредны пребывают.
Мы должны здравия и жизни часть Стеклу.
Какую надлежит ему принесть хвалу!
Хоть вместо онаго замысловаты Хины[1]
Сосуды составлять нашли из чистой глины:
Огромность тяжкую плода лишенных гор
Художеством своим преобратив в Фарфор,
Красой его к себе народы привлекают,
Что, плавая, морей свирепость презирают,—
Однако был бы он почти простой горшок,
Когда бы блеск Стекла дать помощи не мог[2].
Оно вход жидких тел от скважин отвращает,
Вещей прекрасных вид на нем изображает.
Имеет от Стекла часть крепости Фарфор;
Но тое, что на нем увеселяет взор,
Сады, гульбы, пиры и все, что есть прекрасно,
Стекло являет нам приятно, чисто, ясно.
Искусство, коим был прославлен Апеллес
И коим ныне Рим главу свою вознес,
Коль пользы от Стекла приобрело велики,
Доказывают то Финифти[3], Мозайки,
Которы в век хранят Геройских бодрость лиц,
Приятность нежную и красоту девиц,
Чрез множество веков себе подобны зрятся
И ветхой древности грызенья не боятся.
Когда неистовой свирепствуя Борей[4]
Стисняет мразом нас в упругости своей,
Великой не терпя и строгой перемены,
Скрывает человек себя в толстыя стены.
Он был бы принужден без свету в них сидеть

---

[1] *Хины* — китайцы (здесь и далее подстрочные примечания сделаны при подготовке текста к печати).

[2] Речь идет о покрытии фарфоровых изделий стекловидной глазурью.

[3] *Финифть* — род легкоплавкой эмали.

[4] *Борей* — у древних греков бог северного ветра.

Или с дрожанием несносной хлад терпеть,
Но солнечны лучи он сквозь Стекло впускает
И лютость холода чрез то же отвращает.
Отворенному вдруг и запертому быть —
Не то ли мы зовем, что чудеса творить?
Потом, как человек зимой стал безопасен
Еще притом желал, чтоб цвел всегда прекрасен.
И в северных странах в снегу зеленый сад,
Цейлон бы посрамил, пренебрегая хлад.
И удовольствовал он мысли прихотливы:
Зимою за Стеклом цветы хранятся живы,
Дают приятной дух, увеселяют взор
И вам, Красавицы, хранят себя в убор...
Прекрасный пол, о коль любезен вам наряд!
Дабы прельстить лицом любовных суеверов,
Какое множество вы знаете манеров
И коль искусны вы убор переменять,
Чтоб в каждой день себе приятность нову дать.
Но было б ваше все старанье без успеху,
Наряды ваши бы достойны были смеху,
Когда б вы в зеркале не видели себя:
Вы вдвое пригожи, Стекло употребя...
Во светлых зданиях убранства таковы.
Но в чем красуетесь, о сельски Нимфы[1], вы?
Природа в вас любовь подобную вложила,
Желанья нежны в вас подобна движет сила:
Вы также украшать желаете себя.
За тем, прохладные поля свои любя,
Вы рвете розы в них, вы рвете в них лилеи,
Кладете их на грудь и вяжете круг шеи.
Таков убор дает вам нежная весна!
Но чем вы краситесь в другие времена,
Когда, лишась цветов, поля у вас бледнеют
Или снегами вкруг глубокими белеют?
Без оных что бы вам в нарядах помогло,
Когда бы бисеру вам недало Стекло?..
Так в бисере Стекло, подобяся жемчугу,
Любимо по всему земному ходит кругу.
Им красится народ в полунощных степях,
Им красится Арап на южных берегах...
По долговременном теченьи наших дней
Тупеет зрение ослабленных очей.
Померкшее того не представляет чувство,
Что кажет в тонкостях натура и искусство.

---

[1] *Нимфы* — у древних греков божества, олицетворявшие силы и явления природы; изображались в виде прекрасных юных девушек, обитавших в лугах, лесах, водах.

Велика сердцу скорбь лишиться чтенья книг,
Скучнее вечной тьмы, тяжелее вериг!
Тогда противен день, веселие — досада!
Одно лишь нам Стекло в сей бедности отрада.
Оно способствием искусныя руки
Подать нам зрение умеет чрез очки!
Не дар ли мы в Стекле божественный имеем?
Что честь достойную воздать ему коснеем?..
Мы пламень солнечный Стеклом здесь получаем[1]
И Прометея тем безбедно подражаем.
Ругаясь подлости нескладных оных врак,
Небесным без греха огнем курим табак;
И только лишь о том мы думаем жалея,
Не сверглаль в пагубу наука Прометея?
Не злясь ли на него, невежд свирепых полк
На знатны вымыслы сложил неправой толк?
Не наблюдал ли звезд тогда сквозь Телескопы,
Что ныне воскресил труд щастливой Европы?
Не огнь ли он Стеклом умел сводить с небес
И пагубу себе от Варваров нанес...
Во зрительных трубах Стекло являет нам,
Колико дал Творец пространство небесам.
Толь много солнцев в них пылающих сияет,
Недвижных сколько звезд нам ясна ночь являет.
Круг солнца нашего, среди других планет
Земля с ходящею круг ней луной течет,
Которую, хотя весьма пространну знаем,
Но, к свету применив, как точку представляем.
Коль созданных вещей пространно естество!..
Хоть острым взором нас природа одарила,
Но близок онаго конец имеет сила:
Кроме, что в далеке не кажет нам вещей
И собранных трубой он требует лучей,
Коль многих тварей он еще не досягает,
Которых малой рост пред нами сокрывает!
Но в нынешних веках нам Микроскоп открыл,
Что Бог в невидимых животных сотворил!
Коль тонки члены их, составы, сердце, жилы
И нервы, что хранят в себе животны силы!
Не меньше, нежели в пучине тяжкий Кит,
Нас малый червь частей сложением дивит...
Стеклом познали мы толики чудеса,
Чем Он наполнил Понт[2], и воздух, и леса.
Прибавив рост вещей, оно, коль нам потребно,
Являет трав разбор и знание врачебно.

---

[1] Речь идет о двояковыпуклых линзах.
[2] *Понт* (от лат. pontus) — море.

Коль много Микроскоп нам тайностей открыл
Невидимых частиц и тонких в теле жил!
Но что еще? Уже в стекле нам Барометры
Хотят предвозвещать, коль скоро будут ветры,
Коль скоро дождь густой на нивах зашумит,
Иль, облаки прогнав, их солнце осушит.
Надежда наша в том обманами не льстится:
Стекло поможет нам, и дело совершится.
Открылись точно им движения светил;
Чрез тож откроется в погодах разность сил.
Коль могут щастливы селяне быть оттоле,
Когда не будет зной, ни дождь опасен в поле!
Какой способности ждать должно кораблям,
Узнав, когда шуметь или молчать волнам
И плавать по морю безбедно и спокойно!
Велико дело в сем и гор златых достойно!
Далече до конца Стеклу достойных хвал,
На кои целый год едва бы мне достал.
За тем уже слова похвальны оставляю
И что об нем писал, то делом начинаю.
Однако при конце не можно преминуть,
Чтоб новых мне его чудес не помянуть.
Что может смертным быть ужаснее удара,
С которым молния из облак блещет яра?
Услышав в темноте внезапный треск и шум
И видя быстрый блеск, мятется слабый ум,
От гневного часа желает гдеб укрыться,
Причины онаго исследовать страшится,
Дабы истолковать что́ молния и гром,
Такия мысли все считает он грехом..
Что в заблуждении теряли путь великом
И истинных причин достигнуть не могли,
Поколе действ в Стекле подобных не нашли.
Вертясь, Стеклянный шар дает удары с блеском,
С громовым сходственны сверьканием и треском[1].
Дивился сходству ум, но, видя малость сил,
До лета прошлаго сомнителен в том был.. [2]
Внезапно чудный слух по всем странам течет,
Что от громовых стрел опасности уж нет!
Что та же сила тучь гремящих мрак наводит,
Котора от Стекла движением исходит,

---

[1] Речь идет об электростатической машине, в которой электрические заряды получаются при трении вращающегося стеклянного шара о замшу, намазанную амальгамой олова.

[2] Подразумевается тождество электрических разрядов, получаемых искусственно, с наблюдаемыми в атмосфере при грозе. Ломоносов говорит об опытах с атмосферным электричеством, которые он «чинил с великою опасностью» летом 1752 г. совместно с Г. В. Рихманом.

Что, зная правила, изъисканны Стеклом,
Мы можем отвратить от храмин наших гром...[1]
Хотя за тайнами в искусстве и природе,
Я слышу восхищен веселый глас в народе...

1752 г., декабрь.
М. В. Ломоносов. Полное собрание сочинений, т. 8. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 508—522.

А. Я. Авербух

БИОГРАФИЯ СТЕКЛА

Попробуем на миг отвлечься от реальных условий, в которых мы живем, и представить себе нашу повседневную жизнь и технику без стекла — этого обычного и простого на первый взгляд материала, а на самом деле столь замечательного и сложного. Мы вынуждены были бы жить в темных помещениях. В них не только не проникал бы дневной свет, но они не могли бы быть достаточно освещены и искусственно. Ведь керосиновые лампы и электрическое освещение также немыслимы без стекла. Вместо дешевой, гигиенической и красивой стеклянной посуды мы должны были бы довольствоваться тяжелыми глиняными, деревянными или оловянными кружками и бутылками. Словом, мы очутились бы в обстановке, в которой человек жил несколько тысяч лет назад.

Изготовлять стекло человек научился давно. Древнейшими образцами египетского стеклоделия, где, по-видимому, впервые его начали получать, являются различные бусы, найденные в гробницах и относящиеся примерно к 3500 г. до н. э. Известно, что защитные очки от солнца уже применялись в древнем Египте более 3300 лет назад. Это понятно, если вспомнить, что именно Египет в течение многих сотен лет был единственным поставщиком соды, необходимой для производства стекла. На Ближнем Востоке при раскопках был найден огромный слиток стекла, весящий 8,8 *т* и полученный примерно 1400 лет назад. Стеклоделие было развито в Риме, где достигли значительного совершенства в изготовлении крупных предметов обихода из бесцветного стекла.

История химической технологии сохраняет много интересных фактов, относящихся к становлению производства стекла. Так впервые небьющееся стекло было, по-видимому, получено в Риме в 35 г. до н. э. Когда об этом изобретении сообщили императору Тиберию, он отдал приказ казнить изобретателя и тем самым скрыть секрет изготовления стекла.

---

[1] *Храмина* — жилой дом, комната. Речь идет о защите жилищ от грозы посредством громоотводов.

Позднее, уже в средние века, один из первых в мире патентов был выдан мастеру Джону из Ютанама (в 1449 г. в Англии) на метод изготовления цветных стекол для витражей Итонского колледжа.

Изобретателям помогал и случай. Так, около 100 лет назад французский химик Бенедиктус случайно уронил стеклянную колбу с коллодием. И колба не разбилась на куски, а ... растрескалась. Оказалось, что на внутренней поверхности колбы коллодий образовал тонкую плёнку, которая и не дала разлететься осколкам. Так был найден принцип изготовления небьющегося стекла, получившего впоследствии название *триплекс*.

Стеклянные вещи: бокалы, браслеты и художественные эмали — изготовлялись на Руси еще в XI—XIII вв. Но первый завод для производства стеклянной посуды был открыт около 1639 г. под Москвой. Вскоре был пущен и второй, Измайловский завод. На этом заводе были отлиты художественные изделия, и в том числе двухметровая рюмка, красиво украшенная стеклянными нитями. Большой вклад в стеклоделие внес М. В. Ломоносов. Он разработал давно утраченные рецепты окраски стекла (за 3 года он лично сделал более 2000 варок стекла) и на этой основе не только организовал выпуск мозаики, но и сделал огромную (42 $м^2$) мозаичную картину «Полтавская баталия», над которой работал около 5 лет. То огромное значение, которое он придавал стеклу, М. В. Ломоносов подчеркнул в своем «Письме о пользе стекла».

Большой вклад в стеклоделие внес технолог С. П. Петухов. Работая главным химиком петербургского стеклянного завода, С. П. Петухов разработал способы приготовления стекол самых разнообразных цветов и оттенков. Его монография «Стеклоделие» вышла с предисловием Д. И. Менделеева. В советское время важнейшие исследования провели А. А. Лебедев, И. В. Гребенщиков, И. И. Китайгородский, Н. Н. Качалов и другие ученые.

Попробуем оценить значение стекла в наши дни. Основываясь на многообразии его свойств, из стекла изготовляют самые различные изделия: от волокон толщиной в несколько микрон (в 6—7 раз тоньше человеческого волоса) или лампочек накаливания с размером стеклянной колбочки в 2,5 *мм* (т. е. меньше рисового зерна; в спичечный коробок можно уложить до 1500 таких лампочек) и красивых ювелирных изделий до огромных пустотелых стеклянных блоков, линз и зеркал для телескопов, а также приборов сложнейшей конструкции для изучения разнообразных физических и химических явлений.

Многие из отличительных свойств стекла не повторяются ни в одном из других известных материалов. Так стекло стойко в отношении воздействия кислот любой концентрации (кроме плавиковой), стойко к высокому нагреву, действию электрического тока и др. Но наиболее важным и специфическим его свойством является прозрачность. Через стеклянную пластинку толщиной в 1 *см* проходит до 99,7% вошедшего в нее света, что позволяет наблюдать в стеклянных приборах изменение окраски, образование тумана, свечение и

т. д. Это свойство делает стекло незаменимым. Перечислим основные группы стеклянных изделий. Листовое стекло используют для застекления окон, листовое прокатное, цветное глушеное, орнаментное стекло — для украшения витрин, галерей и террас. В СССР производится листового стекла больше, чем в любой другой стране (только оконного стекла в 1972 г. было выпущено 248 млн. $м^2$). Во многих зданиях можно увидеть витражи, для которых использовано цветное или узорчатое стекло. Плитки или детали из стекла, окрашенные в разнообразные цвета, служат для внутренней отделки зданий. Вспомните знаменитые звезды кремлевских башен, мозаичные картины и скульптурные изделия из стекла. Стеклянные полы служат одновременно для освещения и для нагревания, для чего под ними располагают нагреватели и источники света.

Если на грань стекла последовательно слой за слоем нанести металл, неметалл и снова металл, получается световой фильтр, меняя прозрачность которого можно добиться многообразия цветов и оттенков. Так имитируют стекла под драгоценные камни. Из стекла выпускают и школьные доски.

Полированное стекло, получаемое шлифовкой и полировкой листового стекла, применяется для остекления витрин, автомобилей, вагонов, судов, самолетов, изготовления зеркал, а также в других отраслях народного хозяйства. *Архитектурно-строительное* стекло используется в строительстве в виде стеклянных блоков, облицовочных плиток, декоративных панно и изделий, армированного и орнаментного стекла, стеклянных труб и т. д. *Профилированное* стекло (профилит), выпускаемое заводами страны, применяется как декоративный материал при отделке зданий, строительстве павильонов и даже оград. В настоящее время в нашей стране успешно используется более 2000 *км* стеклянных трубопроводов. *Пеностекло* является общепризнанным тепло- и звукоизоляционным материалом.

Электровакуумное стекло служит для производства ламп накаливания, электронно-лучевых трубок, газотронов, рентгеновских трубок, ртутных выпрямителей и т. п. *Светотехническое* стекло применяется для изготовления молочных или опаловых стекол в виде рассеивающей электроосветительной арматуры и призматических стекол, изменяющих направление светового потока. Созданы стекла, изменяющие световой поток полным или частичным поглощением отдельных участков спектра. Есть стекло, способное пропускать, в отличие от обычного, ультрафиолетовые лучи (*увиолевое стекло*). Нанесением пленки специального состава, снижающей теплопроводность стекла, получено теплозащитное стекло (затос), которое позволяет сократить тепловое облучение, например в кабинах управления в горячих цехах, примерно в 100 раз.

Оптическое стекло, обладающее определенным показателем преломления, а также химической и физической однородностью, применяется для выпуска деталей важнейших приборов: от простейших луп, очков, до новейших микроскопов, измерительных приборов и



Рис. 37. Фрагмент картины «Памятник Петру I в Ленинграде» (выполнена на стекле по трафарету В. С. Беляева).

мощных телескопов. Всевозможные приборы сложнейшей конструкции, производственные аппараты и отдельные детали изготовляются из *химико-лабораторного* стекла. Так, в Чехословакии выпускаются дистилляционные колонны из стекла высотой 15 *м* и более. Такая аппаратура незаменима благодаря ее стойкости и, конечно, прозрачности.

Посудное и *хозяйственное* стекло отличается исключительным разнообразием состава и свойств. Вспомним, сколько стаканов, бутылок и другой обычной стеклянной посуды, а также художественной применяет человек в повседневной жизни. Вся история стеклотехники отмечена созданием различных видов художественной посуды и других изделий (рис. 37). Различные изделия из хрусталя и цветного стекла, окрашенного оксидами редкоземельных элементов в виде столовых сервизов, чудесных сосудов, ваз, чаш, блюд и т. д., представлены в музеях.

Выпускаются и безопасные стекла: армированное стекло, безосколочное трехслойное (комбинирование стекла с прослойкой из поливинилбутираля, поливинилацетата или другой пластмассы), известное под названием триплекс. Разработаны методы термической и химической обработки, позволяющие в несколько раз увеличить механическую прочность стекла. Ученые Физико-технического института имени А. Ф. Иоффе в Ленинграде разработали прочное и в то же время гибкое стекло. С этой целью стекло проходит термофизическую обработку и травление в плавиковой кислоте (HF).

Затем на его поверхность наносят защитное покрытие в виде тончайшего слоя лака. Обработанное таким образом стекло становится удивительно прочным (рис. 38). Как-то трудно представить себе картину испытаний такого стекла, когда бросают металлический шар массой в 10 *кг* с высоты в 2 *м* и стекло остается целым. Более того, пластинка толщиной в 3 *мм* из такого стекла легко сгибается в дугу (рис. 39). Так оправдалось предвидение В. Ф. Одоевского, который 140 лет тому назад в своей повести «4338-й год» предсказывал: «Нынешние успехи химии делают возможным предположение об изобретении эластического стекла, которого недостаток чувствует наша нынешная промышленность». И произошло это открытие не через 2500 лет, как предсказывал автор, а уже в наши дни.

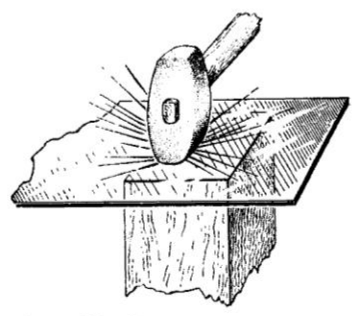
Стеклу по желанию можно придать хрупкость или повышенную механическую прочность, прозрачность или матовость, способность проводить электрический ток или быть отличным диэлектриком, пропускать или не пропускать ультрафиолетовые лучи, изменять показатели преломления и др. Стекло с добавкой молибдена изменяет свой цвет под действием солнечного света (становится синим), а с наступлением темноты вновь становится прозрачным (прозрачность такого стекла меняется в зависимости от температуры и интенсивности падающего света).

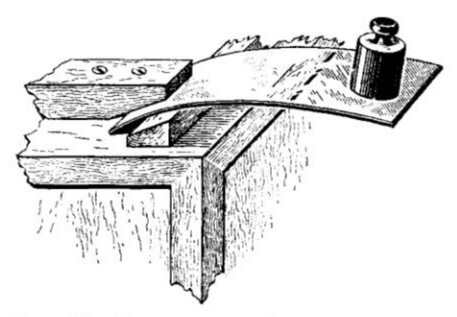
Из стекла можно выдувать изделия разнообразной формы, вытягивать нити. Стекло сваривают и спекают, отливают и прокатывают, лепят и прессуют. Его можно шлифовать, полировать, резать, сверлить, фрезеровать и обрабатывать такими химическими методами, как травление. Трудно сейчас найти отрасли народного хозяйства, культуры и быта, где в той или иной степени не использовались бы стеклянные изделия. В страны всех континентов отправляется продукция отечественных стекольных заводов.

Но наш рассказ о стекле, хотя и такой короткий, был бы неполным, если не упомянуть о *кварцевом* стекле, содержащем не менее 99% оксида кремния (IV) SiO_2. Оно отличается наибольшей стойкостью к кислотам, хорошо выдерживает нагрев до высоких температур. Так, изделия из кварцевого стекла, нагретые докрасна, не трескаются даже при погружении в воду, потому что имеют ничтожный коэффициент расширения.

Из стекломассы или огненно-жидких шлаков получают стеклокристаллические материалы — *ситаллы* (за рубежом: пирокерм, стеклокерамика), обладающие высокими механическими свойствами, а также высокой химической и термической стойкостью. Имея наибольшую плотность, ситаллы тверды как закаленная сталь. Такие свойства предопределили и их широкое применение для изготовления химической аппаратуры, частей и деталей приборов и двигателей. Бытовые изделия из ситалла, напоминающие по внешнему виду фарфор, гигиеничны и удобны.

Важное значение имеют защитные *эмали* (бесцветные или окрашенные стекла), в состав которых входят оксиды кремния, бора, алюминия, титана, свинца, цинка, кобальта, никеля, щелочных и





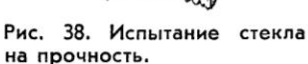


Рис. 38. Испытание стекла на прочность.

Рис. 39. Испытание гибкости стекла.

щелочноземельных металлов. Эти эмали обладают высокой термической и химической стойкостью ко многим агрессивным веществам и надежно защищают металлические детали, соприкасающиеся с горячими кислотами, газами, расплавами солей и т. д. Высококоррозионностойкие эмали применяют даже в реактивной технике.

Что же такое стекло?

Многие вещества при расплавлении становятся прозрачными, а затем при быстром охлаждении образуют твердые прозрачные тела.

Стекло — это аморфный материал, получаемый переохлаждением расплавов неметаллических оксидов.

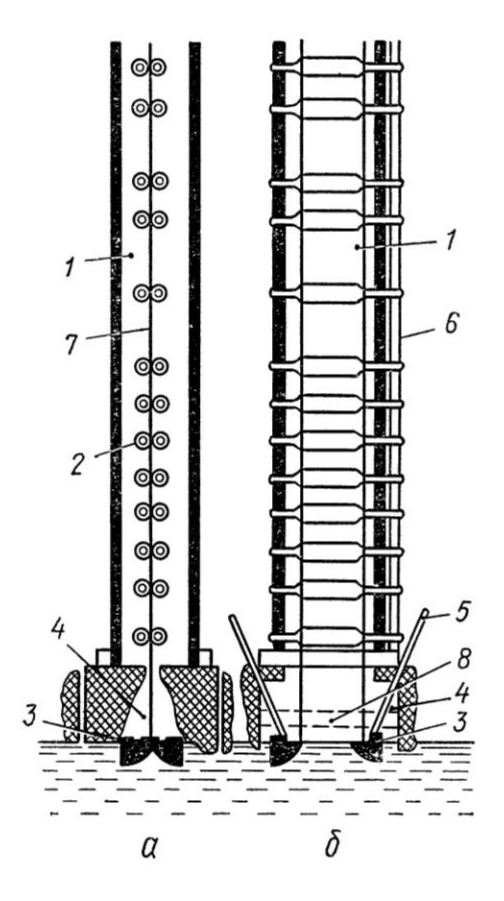
Из чего и как варится стекло?

Стекольное производство отличается сложной технологией и разнообразными физико-химическими процессами. Различные и многочисленные требования, предъявляемые к стеклу, привели к очень сложным составам стекол из 5—10 и более различных соединений, каждое из которых сообщает определенное свойство стеклу. Главной и основной составной частью стекол является кремнезем SiO_2. Но в нем должно быть очень мало оксидов железа: от 0,02 до 0,2%, а для производства оптического стекла не более 0,002%. В связи с тем что кремнезем плавится при температуре 1730° С, вводят добавки (флюсы), понижающие температуру плавления стекломассы (карбонат калия и натрия, сульфат натрия), стабилизаторы (известняк, доломит, мрамор, глинозем или каолин), повышающие термическую и механическую стойкость стекла. Кроме того, вводят обесцвечивающие вещества, окислители, восстановители, осветлители (селитра, сульфат аммония, хлорид натрия), способствующие удалению из стекломассы пузырьков воздуха или газов, выделяющихся при плавлении исходной шихты. Для получения цветного стекла добавляют красящие вещества: оксид кобальта — дает синий цвет, оксиды хрома или железа — зеленый, марганец — фиолетовый, медь или селен — красный и т. д.

Все исходные материалы подвергаются предварительной подготовке: дроблению и измельчению, сушке и просеиванию и затем тщательному перемешиванию, так как смесь материалов должна

быть однородной и точно соответствовать заданному рецепту. С момента загрузки материалов в печь и начинается варка стекла.

Применяемые для варки современные ванные печи — это огромные, непрерывно действующие сооружения общей площадью около 600 *м*² и вмещающие 2000 *т* и более расплавленной стеклянной массы с температурой 1460—1480 °С. Обогрев осуществляется с помощью газа или жидкого топлива. Полученная однородная стекломасса, подходя к другому концу печи, имеет температуру 1040—1060 °С и, будучи более вязкой, легко формуется с помощью машины вертикального вытягивания стекла. Она состоит (рис. 40) из высокой шахты *1*, в которой расположено 13 пар валиков *2*, покрытых асбестом. В подмашинной камере *4* помещают поплавок-лодочку *3* (из огнеупорного материала), которая специальным нажимным приспособлением *5* погружена в жидкую стеклянную массу *10*, так, что верх щели *9* (в соответствии с профилем изготовляемого стекла) находится ниже уровня стекломассы в ванне. Таким образом стекломасса выдавливается через щель, подхватывается металлической рамкой и охлаждается холодильниками *8*. Поднимаясь вверх, ме-



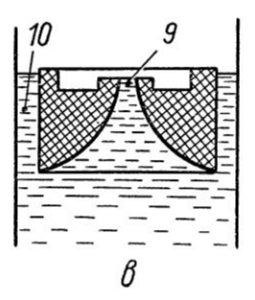


Рис. 40. Схема машины вертикального вытягивания стекла:

а — поперечный разрез; б — продольный разрез; в — поперечный разрез поплавка-лодочки; 1 — шахта; 2 — валики; 3 — поплавок-лодочка; 4 — подмашинная камера; 5 — нажимное приспособление; 6 — металлическая рамка; 7 — твердая стекломасса; 8 — холодильники; 9 — щель для выдавливания стекломассы; 10 — жидкая стекломасса.

жду вращающимися валиками и далее, охлаждаясь, стекломасса затвердевает и в виде бесконечной ленты подается к автоматическим стеклорезам. Затем листы стекла отламываются по надрезу на отломочных площадках. Все это совершают «механические руки». Они же подхватывают лист стекла, относят его в сторону, укладывают в штабель.

Для упрочнения стекла на него наносят тонкослойное защитное покрытие или подвергают специальной обработке. Стеклянный лист нагревают и затем быстро охлаждают, отчего его поверхностный слой получает напряженное состояние и стекло не только становится более прочным, но и упругим и гибким.

Для получения прочного стекла с оптически ровной поверхностью, столь необходимого в быту, автомобильной и мебельной промышленности, листы стекла подвергают таким трудоемким процессам, как шлифовка, полировка. Для этих целей использовали до сих пор малопроизводительное оборудование. В последние годы была разработана новая технологическая схема изготовления полированного стекла методом плавающей ленты на поверхности расплавленного олова (стекло легче олова), полирующего ленту стекла.

Этот процесс включает следующие стадии: после дозировки и смешения исходной шихты она поступает в гигантскую стекловаренную печь (на 2500 *т* стекломассы), в которой газовыми горелками поддерживается температура около 1600 °С. Затем стекломасса через сливное устройство поступает в ванну с расплавленным оловом. Растекаясь по поверхности олова, стекломасса за счет собственной тяжести и поверхностного натяжения полируется и вытягивается валиками в печь отжига длиной 120 *м*. Здесь в ленте стекла снимают внутреннее напряжение и постепенно охлаждают до требуемой температуры. Далее автоматы режут непрерывно движущуюся ленту стекла на листы определенного размера. Такая автоматизированная линия рассчитана на производство 5 млн. $м^2$ полированного стекла в год. Изменяя скорость движения, можно получить стекло различной толщины — от 2,8 до 7,2 *мм*.

Издавна наша страна славится своим хрусталем. Крупнейший завод по выпуску хрусталя и цветного стекла находится в городе Гусь-Хрустальный. За более чем двухвековую историю гусевские стекловары, стеклодувы и художники создали замечательные художественные изделия. Завод явился родоначальником прогрессивной технологии варки в ванных печах непрерывного действия и поточного способа обработки изделий из хрусталя.

В настоящее время Государственный проектный институт «Гипростекло» проектирует цехи, в которых стеклодува заменят машины автоматической линии. Производство сложной продукции из стекла будет полностью автоматизировано. К концу пятилетки эти цехи уже выдадут свои изделия.

Стеклянные волокна, получаемые из расплавленного стекла, приобретают новые свойства: они эластичны, хорошие диэлектрики, их можно сгибать и скручивать. Стеклянная пряжа не горит, не

впитывает влагу и не поддается воздействию многих химических соединений. Из расплавленного стекла вырабатывают непрерывную нить, штапельное волокно (размер 50—300 *мм*), а также стеклянную вату и стеклянный войлок, обладающие отличными теплоизоляционными свойствами.

Производство осуществляют фильерным, дутьевым и центробежным методами. Для изготовления *непрерывного волокна* фильерным методом, стеклянные шарики диаметром около 2 *см* подаются в платино-родиевую электропечь (температура 1400—1500 °С). Под влиянием силы тяжести стекломасса вытекает из узких отверстий на дне фильеры. Фильера — это колпачок диаметром 2,5 *см*, в котором имеется от 200 до 24000 отверстий. Нити расплава быстро застывают, собираются в пучок, вытягиваются и замасливаются эмульсией. Затем нити скручиваются и наматываются на катушку (съемная бабина). Чем больше скорость вытягивания, тем тоньше будет нить.

Свойства волокон зависят, в основном, от химического состава стекла и методов производства. Видоизменяя исходные материалы, выпускают волокна с температурой плавления около 1800 °С, обеспечивающие длительную теплоизоляцию агрегатов (где волокна применяются), при температуре 1200 °С.

Благодаря трудам советских ученых и инженеров производство стекла в СССР в настоящее время является самым передовым в мире и направлено на удовлетворение различных потребностей народного хозяйства.

А. Н. Кривомазов

ГЕРМАНИЙ

О германии, элементе № 32 периодической системы, сегодня можно рассказать очень многое. За последние годы быстро растет число больших и малых, научных и популярных публикаций, посвященных этому элементу. Объясняется это просто: в век радио, атомной энергии и космических полетов чрезвычайно рассеянный в природе элемент германий стал поистине необходим.

Свыше ста лет назад, в 1871 г., вышел в свет второй том «Основ химии» Д. И. Менделеева. В нем великий химик сформулировал основные идеи периодичности, поместил естественную систему элементов и предсказал существование и ряд свойств одиннадцати еще неизвестных элементов — экацезия, экабария, экабора, экаалюминия, экалантана, экасилиция, экатантала, экателлура, экамарганца, двимарганца и экаиода[1]. Три из этих элементов — экабор, экаалюминий и экасилиций, утверждал Д. И. Менделеев, должны быть скоро открыты.

---

[1] Приставка *эка* означает «еще один», приставка *дви* — «второй».

Действительно, в 1875 г. французский химик Поль Эмиль Лекок де Буабодран (1838—1912) открыл новый элемент — галлий, свойства которого совпадали со свойствами предсказанного Д. И. Менделеевым экаалюминия, а еще через четыре года, в 1879 г., шведский ученый Ларс Фредерик Нильсон (1840—1899) открыл предсказанный экабор и назвал новый элемент скандием.

Но экасилиций все еще не был открыт, и Д. И. Менделеев, желая привлечь внимание химиков к этому неоткрытому элементу, в четвертом издании (1882 г.) «Основ химии» поставил знак вопроса в системе элементов перед значением атомной массы 72.

И вот в 1886 г. близ Фрейберга в Саксонии был открыт новый серебросодержащий минерал — аргиродит. Образцы этого минерала попали к профессору технической химии Фрейбергской горной академии Клеменсу Александру Винклеру (1838—1904), который провел полный анализ химического состава аргиродита. Оказалось, что сумма процентного содержания известных элементов в этом минерале (74,72% серебра, 17,13% серы, 0,31% ртути, 0,66% оксида железа (II), 0,22% оксида цинка) составляет всего лишь 93%. К. Винклер предположил, что оставшиеся 7% приходится на долю еще не открытого элемента. Изменив немного ход анализа, он выделил неуловимые 7% и доказал, что они принадлежат действительно новому элементу. В честь своей родины К. Винклер назвал этот элемент германием и, после опубликования результатов своих исследований, послал Д. И. Менделееву следующее письмо:

«Милостивый государь!

Разрешите мне при сем передать Вам оттиск сообщения, из которого следует, что мной обнаружен новый элемент — германий. Сначала я был того мнения, что этот элемент заполняет пробел между сурьмой и висмутом в Вашей удивительно проницательно построенной периодической системе и что этот элемент совпадает с Вашей экасурьмой, но все указывает на то, что здесь мы имеем дело с экасилицием.

Я надеюсь вскоре сообщить Вам более подробно об этом интересном веществе; сегодня я ограничиваюсь лишь тем, что уведомляю Вас о весьма вероятном триумфе Вашего гениального исследования и свидетельствую Вам свое почтение и глубокое уважение.

Преданный Клеменс Винклер

Фрейберг, Саксония, 26 февраля 1886 г.»[1]

Дальнейшее изучение свойств германия показало, что они полностью совпадают с предсказанными Д. И. Менделеевым свойствами экасилиция.

По этому поводу К. Винклер писал: «Исследование его (германия — *А. К.*) свойств составляет необыкновенно привлекательную задачу еще и в том отношении, что задача эта является как бы проб-

---

[1] Н. А. Фигуровский. Дмитрий Иванович Менделеев. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 128.

ным камнем человеческой проницательности. Вряд ли может существовать более ясное доказательство справедливости учения о периодичности элементов, чем открытие до сих пор гипотетического «экасилиция»; оно составляет, конечно, более чем простое подтверждение смелой теории, оно знаменует собой выдающееся расширение химического поля зрения, гигантский шаг в области познания»[1].

Уже в последующем, пятом издании «Основ химии» в 1889 г. Д. И. Менделеев поместил германий на заранее предназначенное для него место и описал его свойства, а К. Винклера назвал «укрепителем периодического закона».

Советский историк химии В. И. Семишин пишет, что именно «после открытия германия периодический закон Д. И. Менделеева получил всемирное признание, а периодическая система стала необходимым пособием при изучении курса химии»[2].

Такова вкратце замечательная история открытия элемента № 37, в процессе изучения которой мы уже познакомились с некоторыми важными свойствами германия. Но за прошедшие со времени открытия десятилетия ученые значительно расширили наши знания о германии, поэтому для получения более полного представления об этом элементе нам нужно кратко напомнить его другие характерные свойства.

Итак, германий — это твердый и очень хрупкий блестящий металл серого цвета с температурой плавления 958 °С. При обыкновенной температуре этот элемент химически очень устойчив, но при прокаливании на воздухе быстро покрывается пленкой оксида германия (IV). Эта пленка является надежным панцирем, предохраняющим металл от дальнейшего окисления.

В соединениях германий может проявлять степень окисления: +1, +2, +3, и +4.

Природный германий представляет собой смесь стабильных изотопов: ^{70}Ge(20%), ^{71}Ge(27,5%), ^{73}Ge(7,5%) ^{74}Ge(37%), ^{72}Ge(8%). Искусственным путем получены радиоактивные изотопы германия с массовыми числами 65, 66, 68, 69, 71, 75, 77 и 78.

Германий относится к числу чрезвычайно рассеянных элементов; содержание его в земной коре равно $7 \cdot 10^{-4}$%, т. е. земные запасы германия вдвое меньше запасов свинца, но превышают запасы сурьмы, серебра, висмута. К сожалению, собственные минералы германия — аргиродит, германит, ультрабазит, реньерит, штотит, конфильдит и плюмбогерманит — исключительно редки. Поэтому его промышленное производство очень дорого: слиток чистого германия стоит почти столько же, сколько и слиток золота.

Пока не стали известны (примерно со второй половины XX в.) замечательные свойства германия как полупроводника, его получали в очень ограниченных количествах, главным образом для исследова-

---

[1] В. И. Семишин. Периодическая система химических элементов Д. И. Менделеева. М., «Химия», 1972, стр. 34.

[2] Там же, стр. 35.

тельских целей. Практического же применения все это время германий почти не находил. И только в связи со стремительным развитием полупроводниковой техники в 50—60-х годах XX в. началось интенсивное промышленное производство германия. В настоящее время потребность в германии такова, что современная ежегодная мировая добыча германия (без СССР) превысила 100 *т*.

Его преимущественно добывают из побочных продуктов переработки на обогатительных фабриках различных минералов и руд цветных металлов, содержащих 0,001—0,1% германия. В качестве исходного сырья для получения элемента № 32 широко применяется зола от сжигания угля, газогенераторной пыли и отходов коксохимических заводов.

Один из сегодняшних промышленных способов получения германия почти совпадает со способом, примененным еще К. Винклером для выделения германия из аргиродита. По этой методике германий, содержащийся в аргиродите, сначала переводят в оксид германия (IV), затем его прокаливают при 600—700 °С в атмосфере чистого водорода.

$$GeO_2 + 2H_2 \rightarrow Ge + 2H_2O$$

Образуется сравнительно чистый порошкообразный германий, после сплавления которого получают компактный металл.

Но этот сырой металл еще не пригоден для промышленного применения, ибо он недостаточно чист: ведь на свойства германия оказывают сильное воздействие даже ничтожные количества примесей. В самом деле, для производства полупроводниковых приборов химическая чистота германия дожна быть не ниже 99,99999999 % !!! Но как достичь столь высокой степени чистоты?

Уже в 1952 г. был разработан (специально для очистки полупроводникового германия) метод зонной плавки. Этот метод основан на плавке части (зоны) металлического прутка германия токами высокой частоты. При этом из расплава выделяются в виде шлаков все твердые примеси и газы. Остается сверхчистый в химическом отношении металл. Но для полупроводниковой техники требуется и высокая физическая чистота (однородность) германия, т. е. минимум каких бы то ни было нарушений в кристаллической структуре. Это достигается выращиванием монокристаллического германия, слиток которого представляет собой один сплошной кристалл. Для этого автоматическое устройство медленно вытягивает из расплава германия небольшой кристалл чистейшего германия — затравку, которую помещают на поверхность расплава для выращивания монокристалла. Главными потребителями германия сегодня являются радио-, теле- и электротехническая промышленность, в которых он используется как полупроводник. Для полупроводников характерно значительное изменение удельного электрического сопротивления при незначительном изменении температуры или кристаллической структуры, а также при действии какого-либо излучения. Добавление ничтожных количеств сурьмы или галлия

также радикально меняет электропараметры германия: он будет обладать соответственно либо электронным, либо дырочным типом проводимости.

Если один и тот же кристаллик германия «загрязнить» по специальной методике сурьмой (или галлием, или индием), то можно получить простейший выпрямитель для переменного тока — диод. Если процедуру «загрязнения» германия несколько усложнить, то получается простейшее усилительное устройство—триод.

Впервые в мире компактными полупроводниковыми диодами стали заменять громоздкие ламповые выпрямители в годы второй мировой войны (1942 г.). А уже в 1948 г. был создан первый германиевый транзистор.

Сегодня германий широко используется для производства полупроводниковых диодов, триодов, кристаллических детекторов, термисторов, тензорезисторов, фотодиодов и силовых выпрямителей.

Эти малогабаритные высокоэффективные и очень экономичные полупроводниковые приборы нашли широкое применение в радиоприемниках и телевизорах, в схемах телефонных станций и радиопередающих устройств, в счетно-вычислительных машинах и в разнообразной измерительной аппаратуре. Германиевые полупроводниковые приборы можно найти и на борту космического корабля, и в зонде буровой геологической установки. Важной областью применения германия является измерительная техника низких температур и инфракрасная техника, в которой налажено производство детекторов инфракрасного излучения.

Важнейшими достоинствами германия, по сравнению с другими полупроводниками, являются: 1) сравнительно несложное получение его в виде полупроводникового материала с заданными свойствами (т. е. сравнительная легкость химической и физической очистки от большинства примесей) и 2) необходимые электрофизические параметры. Именно поэтому германий является одним из наиболее ценных материалов в полупроводниковой технике сегодняшнего дня (цв. рис. IV).

Самые чувствительные детекторы изготавливаются из чистейших кристаллов германия или кремния, в которые путем диффузии и дрейфа включены ионы примеси, например лития. Эти детекторы излучения обладают стабильностью в работе, имеют высокую чувствительность, их можно изготовить с большой счетной площадью и получить достаточно большую чувствительную зону. Они имеют высокое энергетическое разрешение, высокую эффективность регистрации и компактность.

Еще сравнительно недавно (до 1965 г.) основная часть полупроводниковых приборов изготовлялась из германия. Но в последние годы все более и более применяется другой полупроводниковый элемент — кремний. Но кремний значительно дороже германия, а методика его получения сложнее.

Поэтому можно с уверенностью сказать, что германий в технике будущего займет такое же важное место, какое занимает сегодня.

V. МЕТАЛЛЫ

Д. Н. Трифонов

ХИМИЯ ЗЕМЛИ

«Прежде чем считать звезды, внимательно посмотри под ноги» — так гласит старинное восточное изречение. И мы вовсе не случайно припомнили его, приступая к рассказу о химии земного шара, о науке, которую все ученые мира называют теперь геохимией.

Начнем с вопроса: насколько хорошо мы знаем нашу планету? Ответ может показаться неожиданным: с тем, как устроена Земля в целом, мы знакомы очень мало. Во всяком случае, даже строение далеких звезд и состав невесомых атомных ядер являются менее загадочными. Точнейшие методы спектрального анализа позволяют космохимику детально изучить, из каких элементов состоят звезды. Многочисленные хитроумные приборы физических лабораторий дают возможность проникнуть в глубины атомных ядер. Но нет пока у науки такого «всевидящего ока», которое позволило бы заглянуть в земные недра. Знаменитый советский ученый-геохимик Александр Евгеньевич Ферсман однажды очень образно заметил, что если бы Земля была величиной с арбуз, то наше проникновение внутрь ее равнялось бы всего двум десятым миллиметра.

Но тем не менее нет у нас и оснований впадать в пессимизм. Теоретические представления о строении планеты Земля достаточно солидны и обоснованы со всей возможной научной строгостью. Вот каким рисуется земной шар в воображении ученых.

Он состоит из концентрических оболочек, называемых геосферами. Первая из них — атмосфера, воздушный океан, окутывающий планету. Состав атмосферы изучен детально и вряд ли ученых в будущем ожидают какие-либо сюрпризы.

Достигнув поверхности Земли, мы сталкиваемся с двумя другими оболочками — гидросферой (мировой океан) и литосферой (земная кора). Их состав и строение уже давно тщательно изучают ученые. Земная кора имеет толщину около 30 *км* под континентами и около 5 *км* под океанами. Протяженность самых глубоких буровых скважин, просверленных в земной поверхности, не превышает

7 *км*. С бо́льших глубин человеку пока не удалось добыть ни одного образца горных пород. Вот почему экспериментальная геохимия является пока, образно говоря, весьма «поверхностной» наукой.

Однако разработаны проекты бурения сверхглубоких скважин, чтобы достичь нижней границы земной коры, там залегает загадочный слой Мохо, названный так в честь сербского ученого Мохоровича. Изучая распространение в Земле сейсмических волн, исследователи пришли к выводу, что в этом слое физические свойства пород резко меняются. Ниже слоя Мохо располагается толстая твердая оболочка на глубину 2900 *км*. Это мантия. И, наконец, в сердцевине земного шара находится ядро, которое, по-видимому, является жидким.

Как устроены мантия и ядро — этот вопрос еще станет предметом нашего внимания. Сначала же мы займемся проблемами земной коры, тем, что, так сказать, находится у нас под ногами. Но прежде всего несколько любопытных цифр: на долю земной коры приходится всего лишь 0,5% от общей массы Земли, тогда как на долю мантии — 68,1%, а на долю ядра — 31,4%. Видите, какой незначительный по толщине и по массе слой представляет собой земная кора.

Но начинать всегда приходится с малого. Хорошо изучить земную кору — это уже много значит для науки. Что именно нужно изучать? Перечень проблем геохимии необычайно велик. Нужно изучать состав и свойства пород, исследовать, как они изменяются с глубиной, внимательно наблюдать за поведением различных химических элементов. Неорганическую природу иногда называют мертвой. Но ведь это в действительности не так. В земных недрах происходят сложнейшие химические процессы — образование и разрушение минералов, перераспределение и концентрация химических элементов. Возьмите, например, вулканическую деятельность, когда расплавленные соединения различных элементов выносятся из глубин Земли на ее поверхность, или деятельность воды, наземной и подземной, которая переносит огромные массы растворенного вещества. Для своего протекания геохимические процессы требуют колоссальной энергии. Источников этой энергии немало, и наибольшее значение из них имеет теплота радиоактивных превращений урана-238, урана-235, тория-232 и калия-40.

Но, чтобы правильно познавать механизм, природу и следствия геохимических процессов, прежде всего необходимо решить чрезвычайно важный вопрос: в каких количествах содержатся в земной коре различные химические элементы? Эти сведения ценны не только для практических задач. Они являются теми кирпичиками, из которых слагается фундамент геохимии.

Было время, когда ученые глубоко заблуждались относительно распространенности элементов. Ученые думали так: если элемент широко используется в человеческой практике, значит, его на Земле много. Железо, золото, серебро, свинец, олово, ртуть, сера, медь издавна служат человеку. Стало быть, это распространенные элементы.

В действительности же все оказалось сложнее.

В 1889 г. изучением распространенности элементов в земной коре занялся американский исследователь Фрэнсис Кларк. То, что он сделал, можно смело назвать научным подвигом. Он посвятил 40 лет жизни, чтобы разобраться, наконец, сколько чего содержится в земных рудах и минералах. Он сам проанализировал множество образцов и обобщил данные более 6000 химических анализов горных пород. Таким путем он получил средние величины содержания в земной коре около 50 химических элементов. Потом эти значения многократно уточнялись другими учеными, но многие результаты Кларка оказались настолько верными, что фигурируют в таблицах распространенности элементов и в наше время. В честь американского исследователя в науке принято называть величины распространенности химических элементов кларками. Огромную роль в определении величин кларков различных элементов сыграли работы советских геохимиков Владимира Ивановича Вернадского, Александра Евгеньевича Ферсмана и Александра Павловича Виноградова. Благодаря им мы можем теперь с достаточной полнотой судить о среднем элементном составе земной коры.

Содержание наиболее распространенных элементов в земной коре (% по массе)

кислород	47,2	кальций	3,6
кремний	27,6	натрий	2,64
алюминий	8,80	калий	2,6
железо	5,10	магний	2,10

Своеобразным «чемпионом» является кислород, на долю которого приходится почти половина массы земной коры. Следующим оказывается кремний: земная кора больше чем на $^1/_4$ состоит из кремния. Если мы к этим двум гигантам добавим еще алюминий, железо, кальций, магний, натрий и калий, то обнаруживается удивительная картина: вклад остальных 86 элементов, найденных на Земле, составит всего лишь немногим более 2%. Эта картина покажется еще более удивительной, если мы бросим взгляд на периодическую систему: все наиболее распространенные элементы находятся в ее начале, имеют небольшие порядковые номера.

Вот как обстоит дело в действительности. Элементы древности — золото, серебро, ртуть, свинец, медь, сера — сравнительно редкие гости в минералах и породах нашей планеты. Почему же люди познакомились с ними в первую очередь? Это объясняется просто: благородные металлы встречаются в самородном состоянии, а свинец, олово, медь и ртуть легко выплавляются из своих руд.

Таблица кларков иным может показаться сухой статистической сводкой данных о содержании элементов в кладовых Земли. А между тем о каждой ее строке можно написать интересный рассказ. Возьмем, например, германий, занимающий тридцать вторую клетку в менделеевской таблице, элемент, чье существование и свойства были предсказаны Д. И. Менделеевым. Германия сравнительно много

в земной коре, его больше, чем всех благородных металлов, вместе взятых; значительно больше, чем ртути, и немного меньше, чем олова. И все-таки германий был открыт довольно поздно, лишь в 1886 г. Случайно ли это? Нет, не случайно, потому что германий принадлежит к так называемым рассеянным элементам. Эти элементы почти не имеют собственных минералов, не образуют месторождений, а как бы рассеяны, распылены по всей толще земной коры, встречаются в качестве небольших примесей к минералам других элементов. Таковы, кроме германия, скандий, галлий, индий, гафний, рений и др.

Таблица кларков позволяет делать немало важных выводов. Например, тот, что в общем и целом среднее содержание элементов уменьшается по мере роста их порядковых номеров. Однако стоит нам посмотреть в самый низ таблицы, туда, где расположены радиоактивные элементы, как мы снова сталкиваемся с удивительным. Торий и уран отличаются высоким содержанием в земной коре, таким же, как большинство элементов середины периодической системы. А их радиоактивных соседей — протактиния, радия, актиния, франция, радона, астата, полония — ничтожно мало, — это вообще самые редкие элементы Земли. Их всех вместе взятых, во всей толще земной коры немногим более 1 млн. *т*. А запасы, если здесь можно употребить это слово, астата и франция измеряются буквально миллиграммами.

Здесь тоже своя закономерность, объяснить которую геохимии помогает ядерная физика. Дело в том, что уран и торий отличаются большой продолжительностью жизни, а их радиоактивные соседи весьма недолговечны. Поэтому торий и уран сохранились на Земле со времени ее образования; другие же радиоактивные элементы давным-давно распались. Ныне же мы их обнаружили потому, что они являются продуктами радиоактивных превращений тория и урана, но из-за своей недолговечности они не могут накапливаться.

Геохимики в своих исследованиях опираются на периодическую систему Д. И. Менделеева и теорию строения атома. Но для своих непосредственных целей они разработали специальную геохимическую классификацию химических элементов. Она связана с определенным типом строения внешних электронных оболочек атомов и ионов.

В соответствии с этой классификацией, геохимия распределяет все элементы в 4 самостоятельные группы.

Первая из них самая многочисленная. Она включает 54 элемента, которые называются *литофильными*. Дословно этот термин в переводе с греческого языка означает «камнелюбивые». К ним относятся щелочные и щелочноземельные металлы, галогены, алюминий, кремний, углерод, титан, редкоземельные элементы, торий, уран и др. Именно они составляют основу подавляющего большинства горных пород. У литофильных элементов есть общий признак: внешняя электронная оболочка их ионов содержит 8 электронов. Они не могут существовать в свободном состоянии и легко образуют много-

численные соединения с кислородом и галогенами. Почти 95% всей земной коры состоит из соединений литофильных элементов — оксидов, галогенидов, сульфатов, фосфатов.

Другая группа, содержащая 19 членов менделеевской таблицы,— это *халькофильные*, или «меднолюбивые», элементы. Их называют так, потому что на внешней электронной оболочке их катионов, подобно катиону меди, содержится 18 электронов. Среди халькофилов — немало известных нам элементов: сера, цинк, ртуть, свинец, золото, серебро, германий. Некоторые из них встречаются в самородном состоянии.

Следующую группу именуют *сидерофильными*, или «железолюбивыми» элементами. Такое название тоже придумано не случайно. 11 сидерофилов характеризуются четко выраженными магнитными свойствами. К ним относятся железо, кобальт, никель, все платиновые металлы, а также молибден и рений. Внешняя электронная оболочка их ионов содержит промежуточное между 8 и 18 число электронов.

И, наконец, к последней группе, самой немногочисленной, относятся 8 газов, образующих земную атмосферу, — *атмофильные* элементы. Это — азот, водород и 6 благородных газов.

Теперь попробуем сопоставить классификацию, разработанную геохимиками, с периодической системой Д. И. Менделеева. Будем раскрашивать клетки элементов, относящихся к различным геохимическим группам, в разные цвета.

Клетки литофильных элементов мы окрасим в красный цвет. Легко видеть, что в «красную область» попадут почти все элементы главных подгрупп периодической системы и элементы побочных подгрупп, стоящие в первых половинах больших периодов. Синим цветом закрасим клетки халькофильных элементов. Здесь будет примерно поровну представителей главных и побочных подгрупп, в большинстве своем принадлежащих правой половине периодической системы. Для сидерофилов выберем коричневую краску — она покроет всю VIII группу периодической системы и клетки рения и молибдена. И, наконец, голубым цветом раскрасим места, занимаемые водородом, азотом и благородными газами. Мы получим в итоге цветную геохимическую таблицу элементов. Если вас заинтересуют вопросы геохимии, вооружитесь цветными карандашами и последуйте нашему примеру. Такая табличка окажется для вас хорошим ориентиром во многих проблемах химии земной коры.

Продолжим теперь наше путешествие в глубь Земли. Перед нами — загадочная мантия. Как мы уже говорили, она еще недоступна изучению средствами химии. Лишь геофизические методы внесли кое-какую ясность. Удалось измерить плотность вещества мантии; она оказалась почти в 2 раза больше плотности коры. Такая плотность, по мнению ученых, должна соответствовать плотности некоторых силикатных пород.

Исследователи нашли косвенный способ определения состава мантии. Здесь приходят на помощь метеориты. По своему строению

и составу метеориты разделяются на железные, железо-каменные и каменные. Согласно наиболее распространенной гипотезе происхождения метеоритов, они являются осколками внезапно расколовшейся планеты, некогда вращавшейся вокруг Солнца между Марсом и Юпитером. Если предположить, что строение и состав этой планеты могли быть сходными с земными, то изучение метеоритов может оказаться одним из ключей к познанию сфер Земли.

Так, ученые считают, что средний химический состав мантии должен соответствовать составу так называемых хондритов — разновидности каменных метеоритов, а состав земного ядра — составу железных метеоритов.

Мы уже говорили, что ядро Земли находится, по-видимому, в жидком состоянии, поскольку температура в нем достигает 3000 °С. Этот расплав, считают многие ученые, на 92% состоит из железа и на 8% из никеля. Именно в такой пропорции содержатся эти элементы в железных метеоритах.

Если мы примем подобную гипотезу о внутреннем строении Земли, то появляется возможность рассчитать средний элементный состав нашей планеты в целом. Геохимики проделали расчеты и показали, что таблица кларков элементов для земного шара в целом выглядит по-иному. На первое место выходит железо, потеснив кислород и кремний. Затем следуют магний и сера, и очень распространен никель. Эти 6 элементов составляют более 95% массы Земли.

У геохимии сложная бухгалтерия, но именно тщательные и скрупулезные подсчеты позволяют делать выводы о движении элементов в Земле, позволяют нарисовать картину ее исторического развития. Возможно, на первых порах планета была холодной и лишь постепенно ее недра разогревались благодаря гравитационному сжатию и теплоте распада радиоактивных элементов. Земля стала представлять собой нечто вроде гигантской плавильной печи. Расплавленные железо, никель, кобальт и другие сидерофильные элементы погружались на дно этой печи, концентрировались в центре Земли. Литофильные и халькофильные элементы оказывались своеобразным шлаком и поднимались к поверхности. Часть элементов оседала в промежуточных зонах. Так происходил гигантский процесс разделения элементов. Из холодного тела, вероятно, однородного по составу, Земля превратилась в итоге в очень сложный неорганический организм. Возможно и само возникновение жизни на Земле связано с определенным этапом ее геохимической эволюции. Навряд ли она могла зародиться до того, как образовалась земная кора и появилась гидросфера. Это чрезвычайно интересный вопрос, лежащий на стыке двух наук — геохимии и биохимии.

Наш рассказ о химии Земли подходит к концу, и в заключение мы хотели бы совершить путешествие в мир гипотез, которые волнуют сейчас исследователей.

Двигаясь в глубь Земли, мы можем столкнуться с неожиданным, хотя теоретики в общих чертах эту неожиданность пытаются предсказать.

Дело заключается в следующем.

Чем дальше мы удаляемся от поверхности Земли, тем больше становится давление, которому подвергается вещество. Сначала это сотни атмосфер, потом тысячи, десятки тысяч, наконец, сотни тысяч и миллионы. Простой подсчет показывает, что давление в земном ядре составляет 3 млн. *ат.*

В условиях высокого давления вещества меняют свой облик, изменяется их кристаллическая структура, иными становятся свойства. В различных лабораториях ныне проводятся подобные опыты. Насколько сильно может измениться вещество под действием давления, свидетельствует такой пример. Ученым удалось получить разновидность льда, который плавится при 235° С. Чтобы создать такой «горячий лед», понадобилось всего 40 000 *ат.*

А если речь идет о еще более высоких давлениях? Тогда, полагают ученые, изменения могут произойти не только с кристаллической структурой, но и с электронными оболочками отдельных атомов, и в первую очередь с внешними оболочками.

Рассмотрим для примера атом калия. Он содержит 19 электронов, и они распределяются по оболочкам таким образом: 2 электрона на ближайшей к ядру оболочке, 8 — на следующей, второй; 8 — на третьей и 1 — на четвертой. Но третья оболочка может вместить 18 электронов. Следовательно, в атоме калия на ней десять вакантных мест.

И вот что предполагают теоретики: в условиях сверхвысоких давлений единственный электрон калия из четвертой оболочки может перебраться на третью, тогда в ней будет 9 электронов. Что же получается в итоге? Заряд ядра остался прежний, равный 19, количество электронов — то же самое, но расположены они иначе чем в атоме калия при обычных условиях. На внешней оболочке вместо одного — 9 электронов. Словом, перед нами вроде бы калий, но калий с совершенно иными свойствами. Ведь химические особенности элементов определяются структурой внешней оболочки атома.

Подобные электронные перестановки, полагают ученые, могут происходить со всеми атомами, у которых имеются незавершенные оболочки. И при этом должно изменяться их химическое лицо.

Химия глубоких земных недр может оказаться поэтому чрезвычайно своеобразной. Периодический закон, конечно, сохраняется, но структура периодической системы будет уже иной.

Какое давление необходимо, чтобы электронные оболочки стали перестраиваться? Возможно, сотни тысяч атмосфер, возможно, больше.

То, что мы вам рассказали, пока еще гипотеза. Очень смелая, очень заманчивая, но во многом еще неясная. Правда, некоторые ученые идут еще дальше. Они считают, что при давлении в миллион атмосфер электронные оболочки полностью разрушаются, какой-либо порядок в них исчезает. Получается вещество в необычном состоянии: атомные ядра, плавающие в хаосе электронов, — не-

кое универсальное металлическое состояние. Нет больше ни железа, ни меди, ни урана. Существует один универсальный металл. И из него-то построено земное ядро.

Когда-нибудь станет ясно — истина это или заблуждение. Пока же можно с уверенностью сказать, что наша планета хранит еще множество тайн. И в раскрытии их ведущая роль будет принадлежать геохимии.

Тит Лукреций Кар

ОТКРЫТИЕ МЕТАЛЛОВ

Было открыто затем и железо и золото с медью,
Веское также еще серебро и свинцовая сила,
После того, как огонь истребил, охвативши пожаром,
Лес на высоких горах... недра земли распалялись
И, в углубленья ее собираясь, по жилам кипящим
Золото, медь, серебро потекли раскаленным потоком
Вместе с ручьями свинца. А когда на земле появились
Слитки застывшие их, отливавшие ярко, то люди
Начали их поднимать, плененные глянцем блестящим,
И замечали притом, что из них соответствует каждый
В точности впадине той, которая их заключала
Это внушило ту мысль, что, расплавив, металлы возможно
В форму любую отлить и любую придать им фигуру;
И до любой остроты, и до тонкости также возможно
Лезвий края довести, постепенно сжимая их ковкой,
Чтобы оружье иметь и орудья для рубки деревьев,
Чтобы обтесывать лес и выстругивать гладкие брусья,
Чтобы буравить, долбить и просверливать в дереве дыры.
Это они серебром или золотом делать пытались
Так же сначала, как силой могучей и мощною меди.
Тщетно: слабей была стойкость у этих металлов, и с медью
Вровень они не могли выдерживать грубой работы.
Ценной была тогда медь, а золото было в презреньи,
Как бесполезная вещь с лезвеём, от удара тупевшим.
Ныне в презрении медь, а золото в высшем почете.
Так обращенье времен изменяет значенье предметов:
Что было раньше в цене, то лишается вовсе почета,
Следом другое растет, выходя из ничтожества к блеску...
Далее, как естество железа было открыто,
Это и сам без труда ты понять в состоянии, Меммий.
Древним оружием людей были руки, ногти и зубы,
Камни, а также лесных деревьев обломки и сучья,
Пламя затем и огонь как только узнали их люди.

Силы железа потом и меди были открыты,
Но применение меди скорей, чем железа, узнали:
Легче ее обработка, а также количество больше,
Медью и почву земли бороздили, и медью волненье
Войн поднимали, и медь наносила глубокие раны;
Ею и скот и поля отнимали: легко человекам,
Вооруженным в бою безоружное все уступало.
Мало-помалу затем одолели мечи из железа,
Вид же из меди серпа становился предметом насмешек;
Стали железом потом и земли обрабатывать почву
И одинаковым все оружием в битвах сражаться.

Лукреций. О природе вещей, книга пятая.
М., Изд-во АН СССР, 1945 стр. 353—357.

С. А. Погодин

НИКОЛАЙ СЕМЕНОВИЧ КУРНАКОВ

Николай Семенович Курнаков родился 6 декабря (24 ноября) 1860 г. в Нолинске, уездном городе Вятской губернии (ныне Кировская область). Отец ученого, Семен Александрович Курнаков, будучи подпоручиком Брянского егерского полка, участвовал в обороне Севастополя (1854—1855), сперва на Малаховом кургане, затем на третьем бастионе, где получил тяжелую контузию. Продолжать военную службу он больше не мог и обосновался в Нолинске. В 1868 г. С. А. Курнаков умер, оставив двух малолетних сыновей — Николая и Александра — на попечении матери Варвары Александровны, урожденной Мезенцевой. У нее было близ села Жедрина Нижегородской губернии (ныне Горьковская область) небольшое имение, где она и воспитывала своих детей. В 1871 г. ей удалось определить старшего сына, Николая, в Нижегородскую военную гимназию.[1] Военный министр Д. А. Милютин, посетивший ее в мае 1875 г., записал в своем дневнике, что это одна из самых лучших военных гимназий.

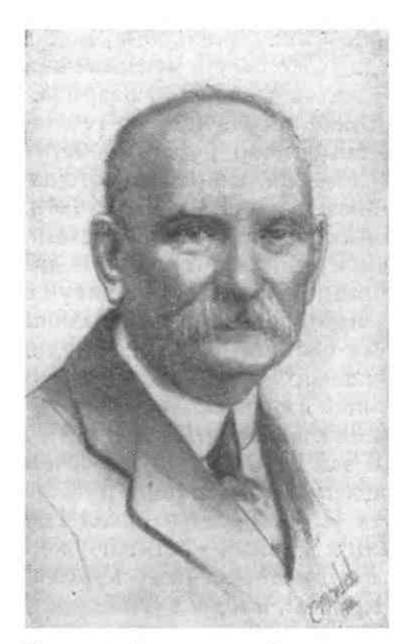
Военные гимназисты, в отличие от учеников классических гимназий, не изучали древних языков — греческого и латинского. Вместо них было значительно расширено преподавание новых языков и естественных наук, в том числе химии.

По-видимому, уроки химии, сопровождающиеся показом эффектных опытов, возбудили в 14-летнем воспитаннике Н. Курнакове живой интерес к этой науке. В его руки попала замечательная книга —

---

[1] *Военные гимназии* — закрытые общеобразовательные средние военно-учебные заведения, заменившие кадетские корпуса. Существовали с 1863 по 1882 г., когда были обратно преобразованы в кадетские корпуса.

«Школа химии» Ю. А. Штекгардта[1], переведенная чуть ли не на все языки, в том числе на русский. Пользуясь этой книгой, а также популярным руководством К. Штаммера[2], юный химик самостоятельно проделал многочисленные опыты по препаративной и аналитической химии. Этими работами он занимался в небольшой домашней лаборатории, которую устроил в мезонине одноэтажного деревянного домика, находившегося в Жедрине, куда он приезжал на каникулы.



Николай Семенович Курнаков (1860—1941).

Увлечение Н. С. Курнакова химией было настолько серьезным, что в 1877 г. по окончании курса военной гимназии он поступил в Горный институт (ныне Ленинградский горный институт имени Г. В. Плеханова), выдержав весьма трудные конкурсные экзамены.

Горный институт, основанный в 1773 г. для подготовки высококвалифицированных специалистов по горному делу и металлургии, славился прекрасной постановкой преподавания не только специальных, но и общеобразовательных дисциплин. Среди них одно из самых видных мест издавна занимала химия. Крупнейшим ее представителем был Г. И. Гесс[3]. Он образцово организовал практические занятия по аналитической химии и воспитал школу химиков-неоргаников и аналитиков. После смерти Г. И. Гесса кафедру аналитической химии занял его ученик Н. А. Иванов[4], автор первого оригинального русского учебника по этому предмету.

По уставу 1866 г. Горный институт готовил инженеров по двум «разрядам» — горному и заводскому. Учебные планы и программы

---

[1] *Юлий Адольф Штекгардт (1809—1886)* — немецкий агрохимик, профессор, автор популярнейшей книги «Школа химии», которую с увлечением изучали многие будущие выдающиеся химики.

[2] К. Штаммер. Химическая лаборатория. Руководство к практическому изучению химии без помощи учителя, ч. 1—3. Перевод с немецкого. СПб., 1864.

[3] *Герман Иванович Гесс (1802—1850)* — академик, профессор Горного института, автор руководства «Основания чистой химии». В 1840 г. открыл закон постоянства сумм тепла.

[4] *Назарий Андреевич Иванов (1813—1883)* — профессор Горного института, автор учебного руководства «Начальные основания аналитической химии».

были у них одинаковые, но на экзаменах от студентов горного разряда требовались меньшие знания по химии и металлургии, чем от студентов заводского разряда. К горнякам же предъявлялись более высокие требования по геологии и горному искусству. Вообще же учебный план Горного института страдал многопредметностью. В дипломе на звание горного инженера по заводскому разряду, выданном 1 июня 1882 г. стипендиату Николаю Курнакову, перечислены оценки по 29 предметам. Среди них — богословие, ботаника, зоология, палеонтология и др. Чтобы успешно пройти такой обширный и трудный курс наук в пятилетний срок, надо было не только иметь незаурядные способности, но и обладать привычкой к упорному систематическому труду. Несомненно, она была результатом домашнего и школьного воспитания. А занятия Н. С. Курнакова химией в юношеские годы дали ему навыки в лабораторной практике, умение наблюдать явления и делать из своих наблюдений выводы. Все это Н. С. Курнаков сочетал с огромной жаждой расширить до предела свои познания в области химии. Профессор Горного института И. Ф. Шредер писал Н. С. Курнакову в 1904 г.: «Вы поступили в Горный институт уже со сложившейся индивидуальностью. Вы студентом первого курса изучали химию по Handbuch Гмелина и Краута[1], и только серьезность и неиспорченный вкус, большая любовь к предмету и твердая воля, не боящаяся труда, могут за сухостью изложения найти в этой книге прелесть содержания... Она Вас натолкнула на изучение комплексных соединений»[2].

К научной работе Н. С. Курнаков приобщился в студенческие годы. Уже в 1880 г. при поддержке своих учителей Н. И. Кокшарова и П. В. Еремеева он сделал в Русском минералогическом обществе первое научное сообщение «О кристаллических формах квасцов и соли Шлиппе»[3] Так начал Н. С. Курнаков свою научную деятельность, которая продолжалась свыше 60 лет.

Оставленный по окончании курса при Горном институте, Н. С. Курнаков был командирован в Фрейбергскую горную академию, где занимался химией у К. Винклера и И. Рихтера, металлургией у А. Ледебура, а также изучал галургию (соляное дело). Вернувшись в Петербург, он в 1885 г. защитил диссертацию «Испарительные системы соляных варниц» и получил звание адъюнкта (доцента) по кафедре металлургии, галургии и пробирного искусства, которой заведовал Н. А. Иосса. Будучи адъюнктом Горного института, Н. С. Курнаков читал специальные курсы, руководил практическими занятиями студентов и продолжал исследовательскую работу. Плодом ее явилась диссертация «О сложных металли-

---

[1] Подразумевается многотомное справочное руководство Л. Гмелина и К. Краута, изданное на немецком языке в 1872—1897 гг.

[2] Архив Академии наук СССР, фонд 453, опись 3, № 27.

[3] *Соль Шлиппе* — тиоантимонат натрия $Na_3SbS_4 \cdot 9H_2O$. Названа по имени аптекаря и химика Карла Фридриховича Шлиппе (1799—1867), получившего эту соль в 1821 г.

ческих основаниях», которую он защитил в 1893 г., получив звание профессора и кафедру неорганической химии в Горном институте. В 1899 г. он занял там же кафедру аналитической химии. Кроме того, он с 1899 по 1908 г. был профессором Электротехнического института — ныне Ленинградский электротехнический институт имени В. И. Ульянова (Ленина) — где читал физическую химию.

В 1899 г. Н. С. Курнаков обращается к изучению металлических сплавов. По его инициативе при Русском техническом обществе в 1900 г. организуется Металлографическая комиссия под председательством Д. К. Чернова[1]. Экспериментальные исследования сплавов Н. С. Курнаков начал в лаборатории Горного института. Они получили особенно широкое развитие с 1902 г., когда в Петербурге начал свою деятельность Политехнический институт в составе четырех отделений: металлургического, кораблестроительного, электромеханического и экономического. Программы преподавания химических наук и устройство лабораторий в новом институте были разработаны комиссией в составе Д. И. Менделеева, Н. А. Меншуткина, Н. С. Курнакова и П. И. Вальдена.

В 1902 г. Н. С. Курнаков, продолжая работу в Горном институте, принял предложение занять кафедру общей химии в Политехническом институте. Здесь он организовал большую, для того времени образцовую, лабораторию общей химии, превосходно оборудованную и для учебных целей, и для исследовательской работы. Окружив себя группой молодых талантливых ученых, привлекая к научной работе студентов старших курсов и дипломников, Н. С. Курнаков проводит широкие исследования сплавов, образованных металлами, солями, органическими веществами. Не довольствуясь существующей методикой изучения свойств сплавов, он вводит новые методы и создает новые приборы. В 1903 г. он изобретает регистрирующий пирометр, позволяющий записывать на фотографической бумаге изменение температуры охлаждаемого (или нагреваемого) тела. Н. С. Курнаков широко применяет измерения электропроводности и твердости сплавов, вводит новый метод — измерение давления истечения (удельного давления, при котором твердое вещество начинает течь, как жидкость).

Основные типы соотношений между составом двойных сплавов (состоящих из двух независимых составных частей или компонентов) и их измеримыми свойствами — электропроводностью, твердостью, давлением истечения — были установлены в 1906—1912 гг. Н. С. Курнаковым и С. Ф. Жемчужным и представлены ими в виде диаграмм «состав—свойство». Анализ этих диаграмм, произведенный Н. С. Курнаковым, позволяет установить характер взаимодействия компонентов сплавов, состав и границы существования образуемых ими фаз (однородных частей), не выделяя последних, что во многих случаях совершенно невозможно.

---

[1] *Дмитрий Константинович Чернов (1839—1921)* — основоположник металлографии железа и стали, профессор Артиллерийской академии.

В этом заключается основное отличие физико-химического анализа, созданного Н. С. Курнаковым и его сотрудниками, от препаративного метода, который состоит в выделении изучаемого вещества в чистом виде (посредством перегонки, возгонки, перекристаллизации и др.) и определении его состава путем анализа. Оба метода исследования не исключают, но взаимно дополняют друг друга; каждый имеет свои области применения.

На основе обширного экспериментального материала Н. С. Курнаков впервые дал точную геометрическую характеристику определенного химического соединения, как фазы, обладающей особой («сингулярной») точкой на диаграмме «состав—свойство». Так осуществилось предвидение Д. И. Менделеева о том, что в исследовании растворов и сплавов будет найден путь к разрешению химических вопросов в самой общей форме. Н. С. Курнаков показал отличие соединений постоянного состава («дальтонидов»), имеющих сингулярную точку на диаграммах «состав—свойство», от соединений переменного состава («бертоллидов») такой точки не имеющих. Тем самым был разрешен спор, происходивший в начале XIX в. между французскими химиками К. Л. Бертолле, считавшим состав соединений переменным, зависящим от условий взаимодействия компонентов, и Ж. Л. Прустом, утверждавшим постоянство состава соединений независимо от способа их получения. Н. С. Курнаков показал, что оба химика были правы. Химические соединения в подавляющем числе, имеют состав, определяемый стехиометрическими законами, т. е. выражаемый постоянными и кратными отношениями. Но в настоящее время известно множество так называемых нестехиометрических соединений[1], состав которых является переменным. К их числу принадлежат многие неорганические соединения, например некоторые оксиды, сульфиды[2], карбиды, гидриды, комплексные соединения, природные минералы. Но не следует забывать что первые научные доказательства существования подобного рода соединений дал Н. С. Курнаков с сотрудниками при исследовании сплавов таллия с висмутом, свинца с натрием, железа с кремнием, железа с алюминием и др.

Выдающиеся научные заслуги Н. С. Курнакова получили признание и высокую оценку Московского университета, присвоившего ему в 1909 г. ученую степень доктора химии, и Петербургской Академии наук, избравшей его в 1913 г. своим действительным членом. Это избрание позволило Н. С. Курнакову привлечь к своим работам химическую лабораторию Академии наук.

Во время первой мировой войны Н. С. Курнаков, как вице-председатель Комиссии по изучению естественных производительных

---

[1] См. «Нестехиометрические соединения». Перевод с английского, под ред. проф. К. В. Астахова. М., «Химия», 1971.

[2] В частности, состав сульфида железа (II) выражается не формулой FeS, а формулой FeS_x, где $x = 1{,}02 \div 1{,}10$.

сил России, принимал самое деятельное участие в изучении полезных ископаемых, необходимых для организации отечественного производства материалов и продуктов, потребность в которых удовлетворялась путем импорта, главным образом из Германии. Но только после Великой Октябрьской социалистической революции эта сторона деятельности Н. С. Курнакова смогла получить должное развитие. В 1918 г. в Петрограде начал свою работу основанный по инициативе Н. С. Курнакова Институт физико-химического анализа. Это небольшое учреждение, состоящее из нескольких сотрудников Н. С. Курнакова, при переезде Академии наук СССР в Москву в 1934 г. было объединено с Лабораторией общей химии АН СССР и Институтом по изучению платины и других благородных металлов (основанным в 1918 г. по инициативе проф. Л. А. Чугаева). Все три научных учреждения вошли как отделы в состав Института общей и неорганической химии АН СССР, который с 1944 г. носит имя Н. С. Курнакова, своего основателя и первого директора. В 1968 г. Институт был награжден орденом Ленина.

Н. С. Курнаков был инициатором и участником создания в нашей стране некоторых новых производств. Благодаря работам Н. С. Курнакова и его сотрудников были открыты и исследованы месторождения солей калия и соединений бора, элементов, потребность в которых ранее удовлетворялась путем импорта. Такие производства, как аффинаж сырой платины (см. статью «Благородные металлы»), выплавка алюминия, своим возникновением в нашей стране во многом обязаны Н. С. Курнакову и его ученикам. Особо следует отметить заслуги Н. С. Курнакова в исследовании и освоении соляных богатств залива Кара-Богаз (см. стр. 232—233).

Н. С. Курнаков был одним из инициаторов химизации народного хозяйства СССР. Он, вместе с А. Н. Бахом, Э. В. Брицке, Н. Д. Зелинским, А. Е. Порай-Кошицем и другими виднейшими советскими химиками, был членом делегации, которая в 1928 г. представила Совнаркому СССР докладную записку. В ней содержалось предложение содействовать внедрению успехов химической науки для подъема промышленности, сельского хозяйства и здравоохранения. Вскоре Советсксе правительство организовало Комитет по химизации народного хозяйства СССР. Н. С. Курнаков был назначен членом его президиума. Он принял самое деятельное участие в работе Комитета, особенно в области изучения и использования природных соляных богатств, производства алюминия и магния из отечественного сырья, улучшения высшего химического образования, издания научной и учебной литературы по химии. Н. С. Курнаков был одним из самых активных членов Отделения химии Русского физико-химического общества (ныне Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева). На его заседаниях Н. С. Курнаков за время с 1889 по 1930 г. сделал 89 докладов, неоднократно избирался его председателем, членом правления и различных комиссий. В 1940 г. он был избран почетным членом Всесоюзного химического общества.



Рис. 41. М. И. Калинин вручает Н. С. Курнакову орден Трудового Красного Знамени (1939 г.).

Многогранная плодотворная научная деятельность Н. С. Курнакова не раз получала высокую оценку. В 1928 г. ему была присуждена премия имени В. И. Ленина за научные труды. В 1932г. Комиссия по химизации народного хозяйства СССР при Госплане СССР присудила Н. С. Курнакову премию Д. И. Менделеева за лучшие труды по химии.

За достижения в области химии Н. С. Курнаков 8 июня 1939 г. был награжден орденом Трудового Красного Знамени (рис. 41). 25 декабря 1940 г. Академия наук СССР, Всесоюзное химическое общество имени Д. И. Менделеева и советская общественность торжественно отметили 80-летие Н. С. Курнакова и 60-летие его научной деятельности. В этот день ему было присвоено почетное звание заслуженного деятеля науки РСФСР. Тогда же вышло в свет 4-е издание классического труда Н. С. Курнакова «Введение в физико-химический анализ». За эту книгу и за работы по физической химии Совнарком СССР постановлением от 14 марта 1941 г. удостоил Н. С. Курнакова Государственной премии. Но Н. С. Курнаков был тяжело болен и 19 марта 1941 г., на 81-м году жизни, скончался в подмосковном санатории «Барвиха».

* * *

В день чествования своего 80-летия Н. С. Курнаков, отвечая на полученные им многочисленные приветствия и поздравления, сказал: «Я больше всего обязан своим ученикам, с которыми в течение многих лет работал. Они меня воодушевляли и будут воодушевлять в будущем... Я вижу в своих учениках продолжение моей собственной деятельности; вряд ли исследователь может иметь большее удовлетворение...»[1].

[1] См. ст.: Погодин С. А. Николай Семенович Курнаков (1860—1941). «Советская наука», 1941, № 4, стр. 47.

Н. С. Курнаков почти полвека был профессором, что по-латыни означает учитель. Да, он был учителем в самом прекрасном и высоком значении этого слова. Его лекции по общей химии в Политехническом институте всегда привлекали многочисленных слушателей. Н. С. Курнаков читал курс химии, необычайно богатый по содержанию, блестяще иллюстрированный опытами, таблицами, чертежами. Уже на первых лекциях он знакомил студентов с обратимостью химических реакций, химическим равновесием, фазами, твердыми растворами, эвтектиками... Не будучи оратором, он приковывал внимание аудитории значительностью излагаемых мыслей и фактов.

Живо помню первую лекцию Н. С. Курнакова по общей химии, прочитанную им в начале сентября 1912 г. нам, студентам-первокурсникам Петербургского политехнического института. Большая химическая аудитория переполнена, слушатели сидят и стоят даже на ступеньках лестниц, спускающихся от входа к кафедре. На ней в образцовом порядке расставлены приборы для опытов, все огромных размеров. Часы показывают двенадцать, и на кафедру выходит Н. С. Курнаков. Его встречает буря аплодисментов. Когда они стихают, Н. С. Курнаков начинает лекцию словами, которые он впоследствии много раз повторял и устно, и в печати. Смысл их сводится к тому, что наша страна вступает в эпоху широкого изучения своих минеральных богатств с целью поставить их на службу народу. Это изучение производится различными научными методами; среди них важнейшее место принадлежит химии, которая занимается исследованием состава и свойств веществ, как природных, так и полученных искусственно. Далее следовало пояснение различий между физическими и химическими явлениями. Первые сопровождаются лишь небольшими изменениями теплового состояния тел. Тут же Г. Г. Уразов[1] показал кристаллизацию пересыщенного раствора глауберовой соли, в который был погружен резервуар воздушного термометра; подкрашенная вода в его трубке как бы нехотя поднялась на несколько делений. А при химических явлениях выделение тепла нередко бывает значительным. И тут Г. Г. Уразов поджег пятилитровый шар из коллодия, наполненный смесью двух объемов водорода и одного объема кислорода. Раздался взрыв вроде пушечного выстрела, зазвенело в ушах... И на всю жизнь мы запомнили, чем химические явления отличаются от физических.

Н. С. Курнаков читал лекции по общей химии по четвергам и субботам от 12 до 15 *ч* с часовым перерывом. Но уже в 11 *ч* у подъезда Химического павильона останавливалась карета, в которой Н. С. Курнаков приезжал из Горного института в Политехнический. Он шел в свой кабинет, затем в Большую химическую аудито-

---

[1] *Георгий Григорьевич Уразов (1884—1957)* — ученик и сотрудник Н. С. Курнакова, с 1912 г.— его лекционный ассистент в Политехническом институте, с 1921 г.— профессор там же, член-корреспондент АН СССР с 1939 г., академик с 1946 г., профессор московских вузов.

рию. Студенты, которые забегали туда, чтобы занять место получше, могли видеть, как их профессор, стоя на легкой деревянной стремянке, мелом на доске пишет таблицы свойств элементов или изображает схемы заводских устройств к предстоящей лекции. Много позже, когда я был лекционным ассистентом Н. С. Курнакова, я сказал ему, что мог бы сделать это за него. Но Н. С. Курнаков ответил: «Спасибо, батенька мой, но я привык сам».

В те далекие времена существовал хороший обычай: студенческие кассы взаимопомощи издавали, с одобрения профессоров, литографированные записи их лекций. Такие издания имелись чуть ли не по всем предметам, но общая химия ссставляла исключение. Правда, руководств по этому предмету тогда было много. Назову довольно элементарные учебники И. А. Каблукова, А. Н. Реформатского и В. Ю. Рихтера, более трудные для понимания переводные руководства А. Ф. Голлемана и А. Смита и — как вершину химических знаний — бессмертные «Основы химии» Д. И. Менделеева. Как-то после лекции я спросил Н. С. Курнакова, по какому учебнику лучше всего готовиться к экзамену, и получил ответ: «по любому, лишь бы Вы знали то, что буду спрашивать». Тогда экзаменационных сессий не было; держать экзамен студенты могли в течение всего учебного года. Никаких баллов в Политехническом институте не ставили. После успешной сдачи экзамена студент получал зачет—подпись экзаменатора в лекционной книжке, а в случае «провала» — любезное приглашение пожаловать в следующий раз. «Провалиться» на экзамене по общей химии считалось позором. Н. С. Курнаков спрашивал студентов, хотя и подробно (в частности, надо было указать цвет и запах веществ, о которых шла речь), но в общем снисходительно. Но, чем лучше отвечал студент, тем труднее были летучие вопросы, которые задавал Н. С. Курнаков, что я испытал на собственном опыте. На экзамене мне достался хром. Я исписал несколько страниц довольно сложными уравнениями реакций, рассказал, что знал о хроме и его соединениях. Н. С. Курнаков внимательно слушал и под конец спросил, в чем сходство и различие хрома и серы. Я рассказал и между прочим назвал хлористый хромил CrO_2Cl_2 и хлористый сульфурил SO_2Cl_2. «А как получить хлористый сульфурил? — спросил Н. С. Курнаков. «Взаимодействием хлора с сернистым газом на солнечном свете», — ответил я. «А если солнечного света нет?» — «Тогда надо вести реакцию в присутствии ледяной уксусной кислоты, камфоры или древесного угля», — сказал я, вспомнив, что читал об этом в «Основах химии». Н. С. Курнаков с удовлетворением заметил, что меня больше спрашивать не о чем, и дал мне зачет.

Подготовке к экзамену по общей химии очень помогали лабораторные занятия (2 часа в течение года еженедельно). Работать в лаборатории студенты могли, кроме часов, указанных в расписании, в любой день, с 11 до 20 час., под наблюдением дежурных лаборантов (так тогда назывались ассистенты). Обязательного посещения всех лекций тогда не было, и студенты, увлекающиеся химией, имели

полную возможность делать в лаборатории опыты сверх обязательной программы.

По уставу Политехнического института для получения звания инженера студент, сдавший зачеты по всем предметам, должен был защитить либо дипломный проект по избранной специальности, либо дипломную работу, выполненную в одной из институтских лабораторий, по выбору выпускника. Такие работы призводились в лабораториях профессоров А. А. Байкова (общая металлургия и металлография), В. А. Кистяковского (физическая химия), Ф. Ю. Левинсона-Лессинга (минералогия и геология), П. П. Федотьева (минеральная технология и техническая электрохимия). Но больше всего дипломных работ студенты-политехники—металлурги и химики — делали в лаборатории Н. С. Курнакова. Он приветливо встречал каждого, кто хотел у него работать, будь то студент или уже сложившийся исследователь. Дав начинающему тему, Н. С. Курнаков поручал его ближайшему попечению одного из своих помощников, но все время внимательно следил за ходом работы, помогая и полезным советом, и добрым словом, а нередко и необходимым препаратом. Его терпение и доброта были безграничны. Не раз приходилось быть свидетелем того, как дипломанты и даже аспиранты обращались к нему с мелкими, иногда наивными вопросами. Н. С. Курнаков внимательно слушал, а затем давал подробное разъяснение, указывал литературу, не подавая и вида, что такими вопросами можно было его не беспокоить.

За время с 1907 по 1929 г. в лаборатории общей химии Политехнического института под руководством Н. С. Курнакова было выполнено 128 дипломных работ. В их тематике преобладают исследования двойных металлических систем. Многие из этих работ были опубликованы и в России, и за рубежом, благодаря чему Н. С. Курнаков и воспитанная им научная школа получили широкую известность. Немало тем дипломных работ было посвящено изучению соляных систем — и водных, и безводных, а также систем из органических компонентов. Все эти работы доставили огромный экспериментальный материал, послуживший Н. С. Курнакову фундаментом для создания физико-химического анализа. Н. С. Курнаков неопровержимо показал, что высшая техническая школа, призванная готовить специалистов для промышленности, может и должна воспитывать высококвалифицированных научных работников.

В научно-исследовательских институтах, основанных уже после Октябрьской революции, во главе которых стоял Н.С.Курнаков, основные кадры составили его ученики, делавшие у него дипломные работы в Горном и Политехническом институтах. Все, кто начал свою научную работу под руководством Н. С. Курнакова, всегда относились к нему, как ученики к учителю. Давно сделавшись самостоятельными исследователями, его ученики всех поколений постоянно приходили к нему, чтобы показать свои еще не опубликованные работы, черновые наброски диаграмм, микроснимки, препараты и др. Часто, когда во время этих бесед появлялся еще кто-

либо из учеников Н. С. Курнакова, уже убеленный сединами, он говорил: «Вот как раз еще один молодой человек пришел; сейчас послушаем, что он нам расскажет».

Николай Семенович обладал редким умением поддерживать и словом, и личным примером бодрость духа в своих учениках. В годы интервенции, блокады и гражданской войны, когда не было трамвайного сообщения, он проходил пешком около 15 *км* с 21-й линии Васильевского острова в Политехнический институт, чтобы проведать и подбодрить своих ассистентов и дипломантов. Никогда, даже в самые тяжелые времена, не приходилось замечать у него и признаков уныния. Он смело смотрел вперед и всегда верил в лучшее будущее.

Начиная с 1912 года, мне приходилось часто видеть Н. С. Курнакова на профессорской кафедре, на научных заседаниях, конференциях и съездах; на защитах диссертаций и дипломных работ. До последних месяцев жизни он не изменял своей давней привычке приходить к своим сотрудникам и ученикам на их рабочие места в лаборатории и там узнавать о ходе работ не на словах, а на деле.

Одной из самых привлекательных черт Н. С. Курнакова было его отношение к работам своих предшественников. В своих докладах, лекциях, статьях он непременно упоминал о трудах русских и иностранных ученых, положивших начало учению о растворах и сплавах, методике изучения и теории гетерогенных равновесий. Но больше всего он отдавал должное Д. И. Менделееву. На склоне лет Н. С. Курнаков вспоминал о том впечатлении, которое произвел на него доклад Д. И. Менделеева об особых точках[1] в системе «серная кислота — вода». Помнится, один из моих товарищей-студентов как-то после лекции Н. С. Курнакова спросил его, не устарели ли «Основы химии» Д. И. Менделеева. Несомненно, студент имел в виду отрицательное отношение Д. И. Менделеева к теории электролитической диссоциации, которая занимала весьма видное место в учебниках А. Смита и других авторов. Н. С. Курнаков ответил: «Что Вы, батенька мой? Эта книга никогда не устареет». В конце 1920-х годов он принял живейшее участие в подготовке к печати 9-го издания «Основ химии» и написал для него статью «Растворы и сплавы», в которой сжато изложил сущность физико-химического анализа. В 1934 г. на Юбилейном Менделеевском съезде Н. С. Курнаков сделал доклад «Особые точки Д. И. Менделеева в учении о растворах», в котором показал, что учение о сингулярных точках химических диаграмм есть развитие мысли Д. И. Менделеева: особые точки на диаграммах «состав-плотность» характеризуют состав химического соединения.

---

[1] См. книги: Ю. И. Соловьев, О. Е. Звягинцев. Николай Семенович Курнаков, жизнь и деятельность. М., Изд-во АН СССР, 1960; «Н. С. Курнаков в воспоминаниях современников и учеников». М., Изд-во АН СССР, 1961; Н. С. Курнаков. Избранные труды, т. 1—3, М., Изд-во АН СССР, 1960—1963.

В небольшой статье невозможно дать достаточно полное представление о многогранной деятельности Н. С. Курнакова. Вся его жизнь, научная и педагогическая работа были направлены к тому, чтобы осуществить пророческие слова Д. И. Менделеева: «посев научный взойдет для жатвы народной»[1]. Эти слова, сказанные в 1881 г., смогли стать действительностью только после того, как свыше полувека тому назад народ стал хозяином своей страны. И среди имен тех ученых, кто сеял и вырастил научный посев, навеки останется имя Н. С. Курнакова.

М. М. Шапиро

САМЫЙ ДРЕВНИЙ И ВЕЧНО МОЛОДОЙ

Медь — один из первых металлов, которые стал применять человек. Медь стала известна в странах древнего мира очень рано, еще в эпоху неолита. В Египте уже в 3400—2980 гг. до н. э. выплавлялась медь из окисленных руд, например малахита. Возможно также, что в древности медные предметы частично изготовлялись из самородной меди.

Однако, как известно, большая часть природных запасов меди в виде сульфидных руд была полностью недоступна для древней металлургической техники (рис. 42).

Как показали анализы древнеегипетских медных изделий, они всегда содержали примеси (около 1%) других металлов — мышьяка, никеля, олова, железа и др. Примеси попадали в медь из руды и повышали твердость меди. Из металлов древние египтяне умышленно добавляли в медь только олово (от 2 до 16%). Оловянистая бронза, вследствие своей твердости, служила для изготовления оружия и орудий труда.

Периоды использования меди и бронзы (все медные сплавы, исключая латуни и сплавы с большим содержанием никеля) ознаменовали целые эпохи культурного развития человечества под названием медный век и бронзовый век. Бронзовому веку предшествовала довольно длинная эпоха медного века. Уже в VI тысячелетии до нашей эры в Египте медь полностью вытеснила каменные орудия, а начало бронзового века относится к Древнему царству (2800—2250гг. до н. э.). Содержание олова в Египетских бронзах колеблется от 2 до 16%, кроме того, в них содержится мышьяк (до 1%) и другие примеси. В эпоху Ассирийской империи (конец II — начало I тысячелетия до н. э.) применялась бронза с содержанием олова от 1 до 14%. Вавилонская бронза содержала до 20% олова.

---

[1] Д. И. Менделеев. Основы химии, изд. 4. СПб., 1881, стр. XIV.

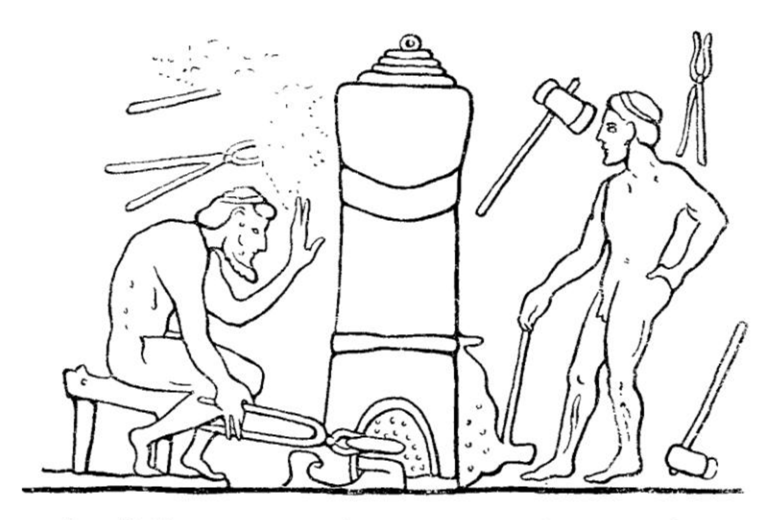


Рис. 42. Плавильная печь (рисунок на вазе VI в. до н. э.).

В долине реки Инд бронза появилась уже около 3500 лет до н. э. В Китае бронзовый век начался во II тысячелетии до н. э. Наивысший расцвет бронзовых изделий относится к первой половине периода Чжоу (1066—247 гг. до н. э.). В этот период особенно высокого уровня достигло производство бронзового оружия и посуды. (Интересно отметить, что такая посуда часто фигурирует в позднейшей западноевропейской алхимической литературе в качестве некоего магического средства — «философских сосудов». Алхимики изображали процессы «рождения философского камня» или благородных металлов именно в таких сосудах.)

В древнем Китае бронзы, в зависимости от назначения изделий, содержали иногда значительные количества олова от 16 до 50%. Помимо оловянных бронз, в Китае применялись и другие медные сплавы, например типа латуни (сплавы, в которых основным легирующим компонентом является цинк).

С глубокой древности использовали медные руды на острове Кипр. Древние медные копи найдены в Европе (Австрия). Предки древних славян, жившие в бассейне Дона и Приднепровья, применяли медь и бронзу для изготовления оружия, украшений и предметов домашнего обихода.

Латинское название меди (купрум) произошло от названия острова Кипр. У Страбона, древнегреческого историка и географа, медь именуется «халкос» от названия города Халкиды на Эвбесе. От этого слова произошли многие древнегреческие названия медных и бронзовых предметов, кузнечных изделий и литья. Русское слово «медь» считают произошло от древненемецкого Smida (металл). Слова «медь» и «медный» встречаются в древнейших русских литературных памятниках.

Медь сравнительно мало распространена в природе. Содержание ее в земной коре составляет 0,01%. Встречается в свободном состоянии в виде самородков. Самый крупный найденный медный самородок имел массу 420 *т*. Интересно, что у некоторых самородков меди все выступающие части отбиты каменными топорами. Подавляющая часть меди (80%) присутствует в земной коре в виде соединений с серой. Около 15% соединений меди содержит кислород. Это карбонаты, оксиды, силикаты и т. п. Медь образует до 240 минералов. Однако лишь около 40 из них имеют промышленное значение. Важнейшие среди них: халькопирит — медный колчедан $CuFeS_2$, халькозин — медный блеск Cu_2S, ковелин CuS, борнит Cu_5FeS_4, малахит $CuCO_3 \cdot Cu(OH)_2$, азурит $CuCO_3 \cdot 2Cu(OH)_2$, хризоколла $CuSiO_3 \cdot 2H_2O$, брошантит $CuSO_4 \cdot Cu(OH)_2$.

Медные руды по минералогическому составу могут быть разделены на самородные, окисленные и сульфидные. В настоящее время перерабатываются руды, содержащие 0,7—3% меди. Медные руды являются комплексным сырьем и часто содержат элементы: серу, селен, теллур; металлы: марганец, таллий, кадмий, рений, свинец и др.

В Советском Союзе наиболее крупные месторождения находятся на Урале, на базе которых еще в XVIII в. были построены первые медеплавильные заводы. Кроме Урала, богатые медные месторождения находятся в Казахстане, Закавказье и других районах нашей страны. За рубежом наиболее крупные месторождения сосредоточены в Африке (Республика Заир, Республика Замбия), Америке (Чили, США, Канада).

Медь — металл красного, в изломе розового цвета. Температура плавления +1083°С, температура кипения +2600°С. Наиболее важными и широко используемыми свойствами меди являются ее высокая теплопроводность и малое электрическое сопротивление. Медь мягкий и ковкий металл. Химическая активность меди невелика. Компактный металл при температурах ниже 185°С с сухим воздухом и кислородом не взаимодействует. В присутствии влаги и оксида углерода (IV) на поверхности меди образуется зеленая пленка основного карбоната. При нагревании меди на воздухе при температуре ниже 375°С образуется оксид меди (II). При более высокой температуре (375—1100°С) при неполном окислении меди образуется двухслойная пленка. В поверхностном слое ее образуется оксид меди (II), а во внутреннем — оксид меди (I). Влажный хлор взаимодействует с медью уже при обычной температуре, образуя хлорид меди (II). Медь взаимодействует и с другими галогенами. С водородом, азотом и углеродом она не реагирует даже при высоких температурах.

Медь образует ряд соединений, в которых степень окисления меди +1, но для нее более характерна степень окисления +2. Соли меди (I) в воде практически нерастворимы и легко окисляются или распадаются до соединений меди (II). Известны также соединения меди, в которых она проявляет степень окисления +3, например

Cu_2O_3 (красный порошок, являющийся сильным окислителем), $KCuO_2$, $Ba(CuO_2)_2$ и др.

Более электроотрицательные элементы, чем медь, в отсутствие воздуха вытесняют медь из ее солей: она не растворяется в бескислородных кислотах. В азотной кислоте она растворяется с образованием нитрата меди (II) и оксидов азота, в горячей концентрированной серной кислоте — с образованием сульфата меди, оксида серы (IV). Реакция протекает по стадиям:

$$Cu + H_2SO_4 = CuO + SO_2 + H_2O$$

$$CuO + H_2SO_4 = CuSO_4 + H_2O$$

Эта реакция сопровождается целым рядом побочных реакций.

Медь со степенью окисления $+1$ и $+2$ образует многочисленные комплексные соединения, обладающие значительной устойчивостью. Растворимые соли меди ядовиты. Поэтому медные предметы хозяйственного назначения — самовары, чайники, кастрюли и т. п. — покрывают внутри слоем олова — лудят. Защитный слой олова предупреждает возможность пищевых отравлений.

Производство меди из руды состоит из следующих последовательных операций: 1) обогащения, 2) обжига, 3) плавки, 4) конвертирования, 5) огневого рафинирования, 6) электролитического рафинирования. Одна из операций выплавки цветных металлов изображена на цветном рисунке VI.

Медь получают в основном из халькопирита.

Так как содержание меди в рудах не превышает 2%, их необходимо предварительно обогащать. Обогащают методом флотации. Флотация основана на различных адсорбционных свойствах поверхностей частиц сульфидов (руда) и силикатов (пустая порода).

Если в водный раствор какого-либо малополярного органического вещества поместить смесь порошков силиката и сульфида, то на поверхности первого будут адсорбироваться почти исключительно молекулы воды, а на поверхности второго — малополярные молекулы растворенного органического вещества. Если через такой раствор пропускать пузырьки воздуха, то и они будут адсорбировать на своей поверхности малополярные молекулы. Покрытые одинаковыми адсорбированными слоями частицы сульфида и пузырьки воздуха легко слипаются друг с другом. Напротив, частицы силикатов к пузырькам воздуха не прилипают. Если в воде, содержащей небольшую примесь малополярного органического вещества (например, соснового масла), взболтать порошок тонкоизмельченной медной руды и через всю систему продувать воздух, то частицы сульфида меди (I) будут вместе с воздушными пузырьками подниматься вверх и перетекать через край сосуда в виде пены, а частицы силикатов осядут на дно.

На этом и основан флотационный метод обогащения.

Медь обладает большим сродством к сере, а компоненты пустой породы к кислороду. При расплавлении серосодержащей шихты

образуются две жидкие фазы: сплав оксидов и силикатов (шлак), в который переходят компоненты пустой породы, и сплав сульфидов (штейн), в котором концентрируется медь и другие ценные компоненты (Au, Ag, Ni). В результате обжига, который проводят для окисления части сульфидов железа, и последующей плавки большое количество железа переходит в шлак и содержание меди в штейне повышается. Уравнение реакции обжига имеет следующий вид:

$$4CuFeS_2\,(тв) + 9O_2\,(г) = 2Cu_2S\,(тв) + 2Fe_2O_3\,(тв) + 6SO_2(г)$$

Газы обжига содержат 5—7% оксида серы (IV) и используются для производства серной кислоты. Сульфидные руды (2—3% Cu) с высоким содержанием серы (35—42% S) в ряде случаев плавятся в шахтных печах. Высокая температура плавки обеспечивается частичным сжиганием медных концентратов во взвешенном состоянии в атмосфере кислорода или подогретого воздуха. Получающийся при плавке жидкий штейн ($Cu_2S \cdot FeS$) заливают в конвертор и через сплав продувают сжатый воздух. Конвертирование идет в две стадии. Сначала окисляется сульфид железа (II). Затем окисляется сульфид меди (I) с образованием металлической меди и оксида серы (IV). Получающаяся при конвертировании черновая медь с целью извлечения ценных спутников (Au, Ag, Se и др.) и удаления вредных примесей направляется на рафинирование (рис. 43) сначала на огневое, основанное на большем, чем у меди, сродстве металлов-примесей к кислороду, затем на электролитическое. Электролитическое рафинирование меди проводят в сернокислых растворах сульфата меди. Регулируя напряжение, можно управлять реакциями на электродах, так что медь, растворяющаяся с анода (около 99% Cu), будет осаждаться на катоде. Таким путем получают медь со степенью чистоты 99,999%. На аноде происходит окисление меди:

$$Cu \rightarrow Cu^{+2} + 2\bar{e}$$

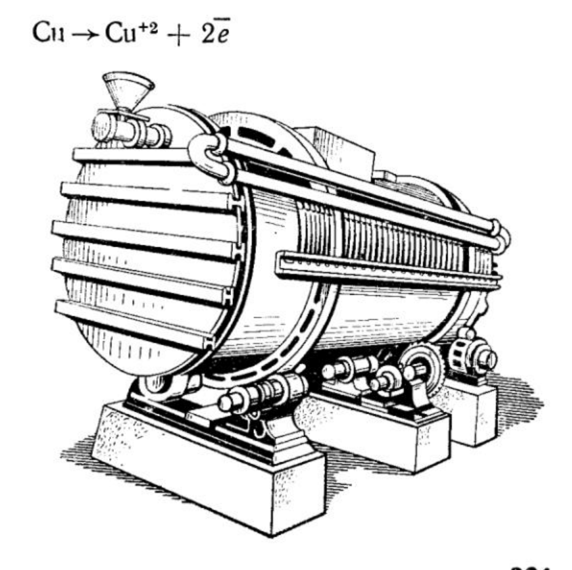


Рис. 43. Горизонтальный конвертор для продувки медного штейна.

Элементы, которые окисляются труднее, чем медь (например, Au, Ag), выпадают в осадок в анодном пространстве. Этот, так называемый анодный, шлам можно затем переработать и выделить из него очень ценные побочные продукты. На катоде происходит восстановление ионов Cu^{+2}, при этом напряжение подбирают так, чтобы восстанавливалась только медь:

$$Cu^{+2} + 2\bar{e} \rightarrow Cu$$

Раствор электролита с течением времени загрязняется ионами Fe^{2+}. Поэтому его время от времени заменяют. Наряду с обычным получением меди путем металлургических процессов, проводимых при высоких температурах (пирометаллургия), большое значение имеют методы ее извлечения из руд, основанные на обработке последних теми или иными жидкостями (гидрометаллургия). Применительно к особенно пригодным для этого метода окисленным медным рудам такими жидкостями могут быть либо просто вода, либо разбавленные растворы тех или иных специально добавляемых веществ (серной кислоты, аммиака и др.). Из образующегося разбавленного раствора медной соли металл выделяют либо электролизом, либо действием металлического железа. Этот метод можно осуществлять под землей, что открывает перспективы для его внедрения.

Медь находит разнообразное использование. Еще за 330 лет до н. э. Аристотель писал, что в Индии добывают медь, которая отличается от золота только своим вкусом. Аристотель, конечно, ошибался, но следует, однако, отдать должное его наблюдательности. Вода из золотого сосуда, действительно, не имеет вкуса. Некоторые медные сплавы не отличаются по внешнему виду от золота (томпак), однако жидкость в таких сосудах имеет металлический привкус.

В старину медными листами покрывались купола многих московских храмов. Одно из величайших сооружений мировой архитектуры XVI в. — колокольня Ивана Великого в центре Московского Кремля — покрыта позолоченными медными листами.

Широкое применение меди в промышленности (цв. рис. IV, V) обусловлено рядом ее ценных свойств, и прежде всего ее высокой электропроводностью, пластичностью, теплопроводностью. В частности, хорошая электропроводность меди в сочетании с большой пластичностью делает ее основным материалом для проводов. В связи с этим свыше 50% добываемой меди применяется в электротехнической промышленности[1]. Благодаря высокой теплопроводности и устойчивости к коррозии из меди изготавливают наиболее важные узлы (в теплообменниках, холодильниках, вакуумных аппаратах и т. д.). Около 30—40% меди используется промышленностью в виде сплавов. Наиболее важными сплавами являются:

[1] В настоящее время медь в проводах везде, где это возможно, заменяют более дешевым и менее дефицитным алюминием.

Сплав	Состав (%)					
	Cu	Zn	Sn	Al	Mn	Ni
Латунь	60—90	10—40	—	—	—	—
Бронза оловянная (машинная) . .	90	—	10	—	—	—
Бронза оловянная (художественная)	95	—	5	—	—	—
Бронза алюминиевая	90	—	—	10	—	—
Манганин	85	—	—	—	12	3
Константан	59	—	—	—	1	40
Мельхиор	80	—	—	—	—	20

Колокола отливались из колокольного металла (74—82% Cu, 16—25% Sn, до 1,5% Pb). Из колокольного металла состоит один «часовой» и десять «четвертных» колоколов, звон которых мы слышим по радио ежедневно (бой часов со Спасской башни Московского Кремля). Масса «четвертных» колоколов колеблется от 300 до 350 *кг*, масса «часового колокола» равна 2160 *кг*. Колокола отлиты в XVII—XVIII вв. Из художественной бронзы выполнен находящийся в Успенском соборе Московского Кремля чудесный образец мастерства русских умельцев — изящный шатер ажурного литья, выполненный в 1625 г. мастером Дмитрием Сверчковым.

Серебрянная разменная монета большинства стран чеканилась из сплава 50% Ag и 50% Cu, а золотая монета — из сплава 90% Au и 10% Cu. Для выделки различных украшений и предметов роскоши употребляют обычно сплавы Ag или Au с медью, состав которых (пробу) выражают количеством массовых частей драгоценного металла в 1000 частях сплава.

Медь принадлежит к весьма интересным в биологическом отношении элементам. Она является, по-видимому, катализатором внутриклеточных окислительных процессов. Установлено, что небольшое количество меди необходимо для нормального развития очень многих растений, и удобрение почв (особенно болотистых) ее соединениями часто сопровождается резким повышением урожайности.

Из животных организмов больше всего меди содержат некоторые моллюски (осьминоги, устрицы). У высших животных она накапливается главным образом в печени и клеточных ядрах других тканей. Недостаточное поступление меди в организм ведет к уменьшению новообразования гемоглобина и развитию анемии, которая может быть излечена введением соединений меди в пищу (ежедневная норма для человека около 5 *мг* Cu). Молоко и дрожжи наиболее богаты медью.

Оксид меди (II) применяется в стекольной и эмалевой промышленности в качестве зеленого и голубого красителей, а также для

получения рубинового стекла. Оксид меди (I) применяется для окрашивания стекла, эмалей и для борьбы с вредителями сельского хозяйства. Интересно использование его вместе с металлической медью для изготовления «купроксных» выпрямителей. Из солей меди наиболее важен сульфат меди $CuSO_4$, который из растворов кристаллизуется в виде кристаллогидрата $CuSO_4 \cdot 5H_2O$ и носит название медного купороса. В промышленности медный купорос получают растворением металлической меди в нагретой разбавленной серной кислоте при продувании воздуха:

$$Cu + H_2SO_4 + 0{,}5O_2 = CuSO_4 + H_2O$$

Он является побочным продуктом электролитического рафинирования меди. Медный купорос находит применение при получении минеральных красок, пропитке древесины, для борьбы с вредителями и болезнями растений в сельском хозяйстве, для протравления зерна, при выделке кож, в медицине, в гальванических элементах, служит исходным продуктом для получения других соединений меди.

П. П. Бажов

МЕДНАЯ ДОЛЯ[1]

Родная мне дача Сысертского горного округа северной частью вытянутого рукава смыкалась с дачей Ревдинских заводов около горы с необычным названием — «Лабаз».

Мне впервые удалось побывать здесь в самом начале столетия. Году так во втором, в третьем. Случилось это неожиданно и, может быть, поэтому запомнилось крепко.

С Крылатовского рудника хотел попасть на гору Балабан, но пошел по просеке в противоположном направлении. Почувствовав ошибку, стал поправляться, «спрямлять», и, как водится, вовсе сбился. По счастью, набрел на двух парней, которые прорежали сосновый молодняк. Парни, услышав, где я предполагаю Балабан, сначала посмеялись, потом ревностно, перебивая один другого, стали объяснять дорогу. Один, видимо, не очень поверил, что я понял, и посоветовал:

— Ты лучше пройди-ка по этой просеке еще с полверсты. Там старая липа пришлась, а от нее вправо тропка пошла. Заметная тропочка. Не ошибешься. По этой тропке и ступай прямо на гору Лабаз. Там у нас в караульщиках дедушка Мисилов сидит. Он тебе твой Балабан как на ладошке покажет. И на Волчиху поглядишь, если

---

[1] П. П. Бажов. Малахитовая шкатулка. Соч., т. 2, кн. 2. М., Гослитиздат, 1952, стр. 247 — 250.

охота есть. Старик у нас не скупой на эти шутки. И слов у него с добрый воз напасено, да все, понимаешь, золотые. С ним посидеть хоть в вёдро, хоть в ненастье не тоскливо.

Предложение показалось заманчивым. Захотелось своим глазом посмотреть на этот удаленный клин заводской дачи, где к обычной сосне и березе заметно примешивалась липа. С детских лет, когда еще жил в Полевском, слыхал от взрослых, что там имеется «заводское обзаведение для сидки дегтю, а подале такое же обзаведение от Ревдинских заводов». Из разговоров на Крылатовском узнал, что около этих двух дегтярок, Полевской и Ревдинской, какие-то чужестранные в земле роются, медь ищут, у самого озера Ижбулата.

С вершины Лабаза открывался обычный для нашего края тех лет вид: всхолмленная лесная пустыня с правильными квадратами вырубок, бесформенными покосными участками и редкими селениями. К северу, совсем близко, высилась гора Волчиха, к югу, километрах в пятнадцати, тот самый Балабан, куда мне надо было идти.

Старик Мисилов оказался подвижным, приветливым человеком, из таких, которые немало видели в своей жизни и любили об этом рассказывать. Новому человеку старик обрадовался и сейчас же подвесил над костерком свой полуведерный жестяной чайник. Беседа завязалась легко. Говорили о разном, а больше всего, конечно, о безработице, которая гнала рабочих с насиженных мест. Старик, помню, пожаловался:

— Троих сыновей вырастил, дочь замуж отдал, а на старости и в гости сходить не к кому. Все разбрелись. Недавно вон меньшак отписал с военной службы из городу Чимкенту... «Благослови, тятенька, на вторительную остаться, потому как по вашим письмам понял: дома жить не у чего». Большак опять на Абаканские заводы убрался, а средний, Михайло, в слесарке пристроился в Барнауле-городе. И доченьку свою с внучатами проводил. Мужик-то у нее при Дугинской мельнице машинистом поступил. Эти поближе, конечно, а все не дома.

Помолчав немного, старик стал рассказывать о себе:

— Родами-то я из деревни Казариной. С Сысертской стороны; с медного, значит, боку. У нас там медных рудников не слышно, все больше железо да другие руды. Да и по деревенскому положению мне бы на земле сидеть, а доля пришлась руднишная, и все с медного боку. В молодых еще годах оплошку допустил: барского жеребенка нечаянно подколол. Ну, барыня меня и угнала в Полевую, а там, известно, в Гумешевский рудник спустили. Годов пятнадцать эту патоку полной ложкой хлебал. Знаю, сколь она сладка. Как воля объявилась, из рудника выскочил, а привычка эта подземная со мной же увязалась. Сколько ни посовался по разным работам, а к тому же пришел: стал руду добывать. Придумал только других хозяев поискать, поумнее здешних. Вот и походил в ту сторону,— указал он на Волчиху,— не меньше трех сотен верст прошел. До самых Турьинских рудников доходил. И в ту сторону,— указал

на Балабан,— верст, поди, сотни две наберется. Карабаш-гору поглядел довольно. Добрых хозяев, понятно, нигде не нашел, а на горы пожаловаться не могу. Везде богатства положено: с закатного боку медь, с восходного — железо. Только моя доля, видно, медная пришлась. Всю жизнь на закатной стороне ворочал. Теперь вот на старости в тихое лесное место попал, а доля от меня не уходит. Слышал, поди, что и тут люди появились, в земле дырки вертят, медь щупают. На мое понятие, и щупать нечего, бей шахту — непременно медь будет. По уклону вижу. На той же стороне хребтины, как наши Гумешки, Карабаш, Калата, Турьинские. Как тут меди не быть? Ее по здешним местам без меры положено. Вот хоть эта гора, на которой мы с тобой балакаем. Она Лабазом зовется. А почему так? Может, в ней одной столько богатства, что целыми обозами вывози! Не одна, поди, деревня вроде нашей Кунгурки прокормиться могла бы.

Старик вздохнул:

— Эх-хе-хе! От этакого-то богатства люди не умеют себе крошек наскрести, на сторону бегут!

Потом, указав на горную цепь, добавил:

— И везде, понимаешь, такое. Заберешься на горку повыше и увидишь эту тройную хребтину. Ни конца ей, ни краю. И везде середовину-то камнем зовут. Хорош камешок. Только всему народу вподъем. А что Демидовы, Турчаниновы и прочие тут ковырялись, так это пустое. Вроде земельных червяков: прошли и дырки не оставили. Взять хоть наши Гумешки. Первый по здешним местам рудник. Начало, можно сказать, медному делу. Полтораста годов из него добывали, а думаешь, все выбрали? Копни-ка поглубже. Там и внукам и правнукам осталось. Говорю, по всему боку медь, а с того боку опять железо и другие руды. Золотишко тоже, оно, конечно, и по закатному боку есть, да только взять его мудрено, потому с медью сковано.

Эти рассуждения старого горняка показались забавными, а вышли похожими на пророческие слова. Старик Мисилов ошибся лишь в размерах. Из-под горы Лабаз теперь вывозят медную руду не обозами а целыми поездными составами. Поселок около этой горы тоже не походит на деревню. Это городок, считающий свое население десятками тысяч. Не ошибся старик и относительно Гумешевского рудника. Там бурение показало огромные запасы медной руды. Может быть, и «медный бок» не сказка.

С. А. Погодин

БЛАГОРОДНЫЕ МЕТАЛЛЫ

Очень долгое время, почти до конца XVIII в., считалось, что существует всего 7 металлов: золото, серебро, ртуть, медь, железо, олово, свинец. Золото и серебро, не изменяющиеся при действии

воздуха, влаги и высокой температуры, получили название совершенных, благородных металлов. Прочие же металлы, которые под действием воды и воздуха теряют металлический блеск, покрываясь тусклым налетом, а после прокаливания превращаются в рыхлые, порошкообразные «земли» или «окалины» (оксиды), были названы несовершенными, неблагородными.

Такое деление металлов нередко применяется и в наши дни, но с тем отличием, что к двум благородным металлам древнего мира и средневековья — золоту и серебру — на рубеже XVIII и XIX вв. прибавились платина и четыре ее спутника — родий, палладий, осмий, иридий. Рутений, пятый спутник платины, был открыт только в 1844 г.

Благородные металлы очень мало распространены в природе[1] (см. табл.).

В природе благородные металлы встречаются почти всегда в свободном (самородном) состоянии. Некоторое исключение составляет серебро, которое, кроме самородков, находится и в виде соединений, имеющих значение, как рудные минералы (серебряный блеск, или аргентит, Ag_2S, роговое серебро, или кераргирит, $AgCl$ и др.).

Месторождения серебра имеются в Средней Азии, Сибири, на Дальнем Востоке, в Канаде, США, Мексике, Австралии.

Главной формой нахождения золота в природе является самородное золото.

То, что принято называть самородной платиной, является сплавом платины (75—92%) с железом (до 20%), родием, палладием, осмием, иридием, иногда медью и никелем. В ней почти постоянно наблюдаются включения осмистого иридия, нередко содержащие рутений. Подобно золоту, самородная платина образует и коренные, и россыпные месторождения. Одно из коренных месторождений платины находится на Урале. Оно представляет собой массив дунита (изверженная горная порода, состоящая из силикатов железа и магния с примесью хромистого железняка). В нем содержатся включения самородной платины в виде зерен.

Под действием воздуха, влаги и колебаний температуры, платиноносные горные породы превращаются в сыпучее тело — песок. Вода переносит его в долины, овраги, на дно ручьев и рек. Так образуются россыпные месторождения платины.

Важным источником промышленной добычи благородных металлов являются полиметаллические руды, содержащие очень небольшие количества серебра, золота, платины, палладия.

История благородных металлов — одна из самых интересных глав истории материальной культуры. По мнению многих ученых, золото было первым металлом, который человечество начало исполь-

---

[1] А. П. Виноградов. Геохимия. Краткая химическая энциклопедия, т. I. М., «Советская энциклопедия», 1961, стр. 849—850.

зовать для изготовления украшений, предметов домашнего обихода и религиозного культа. Золотые изделия были найдены в культурных слоях эпохи неолита (5—4-е тысячелетия до н. э.). В Египте, Индии, Китае и других странах за 3 — 2 тысячелетия до н. э. добывали золото и серебро, из которых изготовляли различные предметы. (Интересно, что в древнем Египте серебро ценилось дороже золота). Золото и серебро использовались, как деньги, в Египте, Индии, Китае и государствах Месопотамии уже за 1500 лет до н. э., а в древней Греции — около VII в. до н. э. В VII в. до н. э. в Лидии началась чеканка монеты, откуда она распространилась на другие государства античного мира — Грецию, Персию, Карфаген и Рим (VI—V вв. до н. э.). Древнейшим монетным металлом был электрон— природный сплав золота с 20—40% серебра. В VI в. до н. э. лидийский царь Крез заменил электрон золотом; этому примеру последовали азиатские государства. В Греции и ее колониях монетным металлом было серебро. В древнем Риме монеты первоначально чеканились из меди, но в 269 г. до н. э. произошел переход на серебряную единицу (сестерций).

И в древности, и в средние века основными областями применения золота и серебра были ювелирное дело и изготовление монет. При этом недобросовестные люди, как ремесленники, так и лица, стоявшие у власти, не гнушались сплавлением драгоценных металлов с более дешевыми — золота с серебром или медью, серебра с медью. Хорошо известен рассказ древнегреческого писателя Плутарха о том, как сиракузский царь Гиерон II поручил Архимеду узнать, нет ли примеси серебра в золотой короне, изготовленной по заказу царя.

Ученый, пользуясь открытым им законом[1], взвесил корону сначала на воздухе, а затем в воде, и вычислил ее плотность. Она оказалась меньше, чем у чистого золота. Так был разоблачен корыстный ювелир.

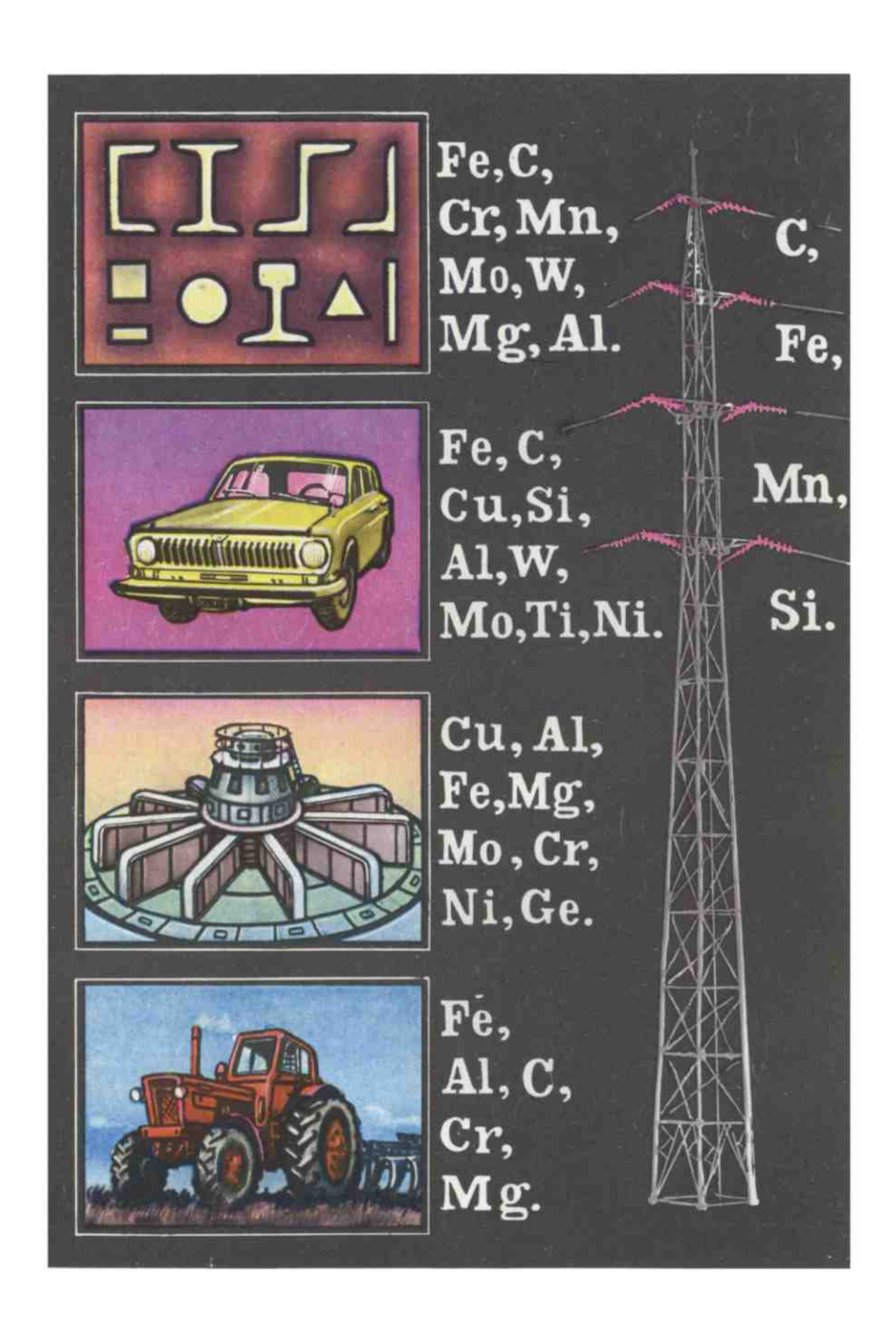
Способ испытания золотых и серебряных изделий (особенно монет) на чистоту был известен уже в глубокой древности. Он состоял в сплавлении пробы металла со свинцом и затем окислительном обжиге жидкого сплава в сосуде из пористого материала (костяной золы). При этом свинец и другие неблагородные металлы окисляются. Расплавленная смесь оксида свинца PbO с другими оксидами всасывается пористым материалом, а благородный металл остается неокисленным. Зная массу взятой пробы и массу выделенного из него «королька» золота или серебра, не трудно найти содержание благородного металла в пробе[2].

Совершенно очевидно, что Архимед не мог воспользоваться этим приемом для разрешения заданного ему вопроса; к тому же Гиерон

---

[1] См. А. В. Перышкин, Н. А. Родина. Физика. Учебник для VI класса, изд. 4. М., «Просвещение», 1971, стр. 140—144.

[2] Этот способ, называемый купелированием, сохранился до наших дней.



V. Применение химических элементов в энергетике и машиностроении.



VI. Разливка алюминия.

II запретил повреждать корону. А пробирных игол[1] в то время в древней Греции не было, как не были известны способы разделения золота и серебра[2].

И в древности и в средние века подделка золота и серебра была широко распространена. Несмотря на жестокие наказания, которые угрожали фальсификаторам монеты (начиная с отсечения кисти и кончая сожжением заживо) «проклятая страсть к золоту» брала верх. Та же страсть была движущей силой алхимии (см. кн. 1).

Называя главные моменты ранней стадии периода первоначального накопления капитала, К. Маркс прежде всего отмечает «открытие золотых и серебряных приисков в Америке». Были найдены богатые месторождения золота в Мексике (1500 г.), в Перу и Чили (1532 г.), в Бразилии (1577 г.). Серебряные руды были обнаружены во второй трети XVI в. в Мексике и Перу. С этих времен большие количества золота и серебра стали поступать из Нового Света в Европу.

Весной 1724 г. крестьянин Ерофей Марков обнаружил в районе Екатеринбурга первую в России золотую россыпь. Ее эксплуатация началась только в 1748 г. Добыча уральского золота медленно, но неуклонно расширялась. В начале XIX в. были открыты его новые месторождения в Сибири. За время с 1821 по 1850 г. в России было добыто 3293 *т* золота, т. е. почти в 3,9 раза больше, чем во всех остальных странах мира (893 *т*).

С открытием богатых золотоносных районов в США (Калифорния, 1848 г ; Колорадо, 1858 г.; Невада, 1859 г.; Аляска, 1890 г.); Австралии (1851 г.); Южной Африке (1884 г.), Россия утратила свое первенство в добыче золота, несмотря на то что были введены в эксплуатацию новые месторождения, главным образом в Восточной Сибири.

Добыча золота велась полукустарным способом, разрабатывались преимущественно россыпные месторождения. Свыше половины золотых приисков находилось в руках иностранных монополий.

Самородная платина по имеющимся данным была известна в древних Египте, Эфиопии, Греции и в Южной Америке. В XVIII в. испанские колонизаторы обнаружили в золотых россыпях в Колум-

---

[1] Пробирные иглы изготовляют из золота и меди (или серебра и меди), взятых в различных отношениях, заданных заранее. На отполированной поверхности пробирного камня (черного кремнистого сланца) наносят черту сперва испытуемым изделием, затем пробирной иглой, наиболее близкой к нему по цвету, а потом — иглами соседних составов. Сравнивая окраску всех этих черт, можно определить приблизительно содержание благородного металла в испытуемом предмете. Пробирные иглы применялись уже в древней Индии. В Западной Европе они появились около XIV в.

[2] Разделение золота и серебра основано на сделанном алхимиками наблюдении, что «крепкая водка» (азотная кислота) при действии на сплавы обоих металлов полностью растворяет серебро, если сплав содержит его в 3 раза больше, чем золота. Если серебра меньше, то его добавляют столько, чтобы в четырех частях сплава была одна часть золота («квартование»). Этот способ начали применять в XV в. в Венеции; прежние приемы разделения золота и серебра сухим путем были длительны и мало эффективны.



Карл Карлович Клаус (1796—1864).

бии самородки тяжелого, тускло-белого металла, который не удавалось расплавить. Его назвали платиной (уменьшительное от исп. plata — серебро). В 1744 г. испанский путешественник Антонио де Ульоа привез образцы платины в Лондон. Ученые очень заинтересовались новым металлом. В 1789г. А. Лавуазье включил платину в список простых веществ.

Но вскоре оказалось, что самородная платина содержит другие, еще неизвестные металлы.

В 1803 г. английский физик и химик У. Х. Волластон открыл в ней палладий, получивший свое название от малой планеты Паллады, и родий, названный так по розово-красному цвету его солей (от греч. rhódon— роза). В 1804 г. английский химик Смитсон Теннант, исследуя остаток от растворения самородной платины в «царской водке», нашел в нем еще два новых металла. Один из них — иридий — получил название вследствие разнообразия окраски его солей (от греч. íris — радуга). Другой был назван осмием по резкому запаху его тетроксида OsO_4 (от греч. osmé — запах). Наконец, в 1844 г. проф. химии Казанского университета К. К. Клаус открыл еще один спутник платины — рутений (от лат. Ruthenia — Россия).

Материалом для исследования К. К. Клауса служили остатки от аффинажа (очистки) уральской самородной платины. Она была открыта в золотоносных песках Верх-Исетского горного округа в 1819 г. Вскоре и в других местах было найдено «белое», «лягушечье» золото или «серебрецо». В 1823 г. В. В. Любарский показал, что все эти находки не что иное, как самородная платина.

В 1824 г. на Урале было добыто 33 *кг* самородной платины, а в 1825 г. уже 181 *кг*. Незадолго перед этим (в 1823 г.) был уволен в отставку министр финансов Д. А. Гурьев, приведший Россию на грань денежной катастрофы. Его преемник Е. Ф. Канкрин, чтобы спасти положение, наметил, в числе прочих мер, чеканку платиновой монеты. В 1826 г. горные инженеры П. Г. Соболевский и В. В. Любарский разработали технологию получения ковкой платины[1]. В 1828 г. был начат выпуск платиновой монеты, дос-

[1] Способ этот состоял в следующем: губчатую платину, полученную прокаливанием «наштырной платины», т. е. гексахлорплатината аммония, набитую в цилиндрические железные формы, сильно сдавливали винтовым прессом

тоинством в 3, 6 и 12 руб. Но в 1845 г. царское правительство решило прекратить ее чеканку, а в 1862 г. продало за бесценок иностранной фирме остатки от аффинажа платины, накопившиеся на Монетном дворе.



Лев Александрович Чугаев (1873—1922).

В конце XIX в. спрос на платину сильно возрос, в частности, вследствие ее применения как катализатора в производстве серной кислоты. Однако владельцы уральских платиновых приисков, которые поставляли тогда около 95% мировой добычи платины, вместо того, чтобы наладить аффинаж платины и производство платиновых изделий и препаратов, предпочли продавать сырую платину за границу. Так, Россия, будучи монополистом по добыче самородной платины, оказалась вынужденной покупать за рубежом платиновую посуду, проволоку и др. Только с началом первой мировой войны в 1914 г. был запрещен вывоз сырой платины, а в 1915—1918 гг. построен платино-аффинажный завод в Екатеринбурге (ныне Свердловск).

Великая Октябрьская социалистическая революция положила конец хозяйничанию капиталистов. Декрет о земле, принятый по докладу В. И. Ленина Вторым Всероссийским съездом Советов в ночь с 26 на 27 октября (8 и 9 ноября) 1917 г., объявил, что все недра земли, руды, нефть, уголь, соль переходят в исключительное пользование государства. Вскоре (в 1918 г.) была введена государственная монополия на добычу, очистку и куплю-продажу драгоценных металлов. Тогда же, по инициативе проф. Л. А. Чугаева был основан при Академии наук Институт по изучению платины и других благородных металлов (в 1934 г. вошел в состав Ин-

---

и полученные цилиндры выдерживали при температуре белого каления около 36 *ч*, после чего из них отковывали полосы или прутки. К концу 1826 г. этим способом было получено 1590 *кг* ковкой платины. Ранее по способу парижского ювелира Жаннетти платину сплавляли с мышьяком. Сильным прокаливанием на воздухе мышьяк выжигали из полученных слитков, после чего их подвергали горячей ковке. Этот способ был крайне опасен для здоровья и сопряжен с большими потерями платины. За рубежом его заменил способ У. Х. Волластона, который хранился в тайне и был опубликован только в 1829 г. В основных чертах он сход со способом П. Г. Соболевского. Получение изделий посредством прессования и последующего спекания порошков металлов, карбидов и других соединений широко применяется под названием металлокерамики или порошковой металлургии.

ститута общей и неорганической химии АН СССР). Его директорами были Л. А. Чугаев и Н. С. Курнаков.

В годы империалистической и гражданской войны добыча золота и платины сильно упала. Но уже 31 октября 1921 г. Совнарком РСФСР издал постановление «О золотой и платиновой промышленности». В нем указывалось, что месторождения золота и платины составляют собственность государства, отмечалось особо важное значение их разработки и предусматривался ряд мер, направленных на восстановление и развитие добычи золота и платины. С этого времени была возобновлена работа золотых и платиновых приисков с применением механизации в невиданных ранее масштабах. Были открыты и введены в эксплуатацию месторождения золота в Сибири, Казахстане, Приморье и др. Была налажена комплексная переработка медно-никелевых сульфидных руд Заполярья с извлечением из них драгоценных металлов. Это стало возможным, благодаря развитию научно-исследовательской работы по разведке месторождений, химии и металлургии благородных металлов, подготовке кадров высококвалифицированных специалистов.

В капиталистических странах (по оценке на 1970 г.) общая добыча золота составляет 1293,8 *т*, в том числе 999,7*т* приходится на Южно-Африканскую Республику, 74,2 *т* — на Канаду, 52,9 *т* — на США, 21,5 *т* — на Австралию, остальное — на Японию, Мексику и Индию. Ежегодная добыча платины держится на уровне около 25-30 *т* (без СССР), добыча палладия примерно такая же. Остальные платиновые металлы добываются в значительно меньших количествах. Главные зарубежные поставщики платины и ее спутников — Канада, Колумбия, США и ЮАР. Относительная стоимость платиновых металлов на рынках Запада (по данным на 1966 г.) составляла, если принять стоимость золота за единицу:

Ru	Rh	Pd	Os	Ir	Pt
1,8	6,2	1,0	7,5	5,3	4,3

Мировая добыча серебра (без СССР) равна около 7000 *т* ежегодно. Серебро примерно в 40 раз дешевле золота.

В таблице (стр. 214—215) приведены главнейшие физические свойства серебра и золота. По сравнению с медью серебро обладает значительно большей химической стойкостью. В отличие от меди оно сохраняет металлический блеск при действии воздуха, влаги и углекислого газа. Но, подобно меди, серебро уже при комнатной температуре покрывается темным налетом сульфида Ag_2S. Подобно меди, серебро легко растворяется в холодной разбавленной азотной кислоте с образованием нитрата:

$$3Ag + 4HNO_3 = 3AgNO_3 + NO + 2H_2O$$

и в горячей концентрированной серной кислоте с образованием сульфата:

$$2Ag + 2H_2SO_4 = Ag_2SO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

Нитрат серебра — бесцветные кристаллы, хорошо растворимые в воде. Из его водного раствора едкие щелочи осаждают бурый оксид серебра Ag_2O, уже при 300°C распадающийся на кислород и серебро. Галогениды серебра — $AgCl$, $AgBr$, AgI в воде нерастворимы, но AgF хорошо растворим. Эти соединения образуют с аммиаком, цианидами щелочных металлов и тиосульфатом натрия хорошо растворимые комплексные соли:

$$[Ag(NH_3)_2]OH,\ K[Ag(CN)_2],\ [Ag(NH_3)_2]Cl,\ Na_3[Ag(S_2O_3)_2].$$

Все соли серебра легко восстанавливаются до металла. Нитрат серебра и его растворы, попав на кожу, оставляют на ней черные пятна мелкораздробленного серебра; отсюда старинное название $AgNO_3$ — ляпис (от лат. lapis infernalis — адский камень).

Для серебра наиболее характерна степень окисления +1. Известны лишь немногие соединения серебра со степенью окисления +2, например фторид AgF_2, нитрат $Ag(NO_3)_2$. Вода разлагает их с выделением солей Ag^{+1} и кислорода.

По сравнению с серебром, золото значительно более стойко против химических воздействий. С неметаллами, кроме галогенов, оно не реагирует даже при нагревании. Кислоты — соляная, азотная, серная — на золото не действуют. Оно растворяется только в смеси соляной и азотной кислот (которую алхимики назвали «царской водкой» по ее способности растворять золото, считавшееся «царем металлов»). В этой смеси образуются хлор и нитрозилхлорид $NOCl$:

$$3HCl + HNO_3 = Cl_2 + NOCl + 2H_2O$$

Хлор с золотом дает хлорид золота (III) $AuCl_3$. Он с соляной кислотой образует комплексную золото (III) хлороводородную кислоту $H[AuCl_4]$, которая выделяется при выпаривании ее раствора в виде желтых кристаллов состава $H[AuCl_4] \cdot 6H_2O$. Ее соль — тетрахлораурат натрия $Na[AuCl_4] \cdot 2H_2O$ (оранжево-желтые кристаллы) хорошо растворима в воде.

Золото растворяется также в растворах цианидов натрия или калия при доступе воздуха:

$$4Au + 8NaCN + 2H_2O + O_2 = 4Na[Au(CN)_2] + 4NaOH$$

Эта реакция, открытая в 1843 г. П. Р. Багратионом (племянником знаменитого полководца П. И. Багратиона), широко применяется для извлечения золота из руд.

Золото очень легко осаждается из растворов его соединений неорганическими восстановителями, например сульфатом железа (II):

$$2AuCl_3 + 6FeSO_4 = 2Fe_2(SO_4)_3 + 2FeCl_3 + 2Au$$

или хлоридом олова (II):

$$2AuCl_3 + 3SnCl_2 = 3SnCl_4 + 2Au$$

Название и содержание в твердой земной коре (в процентах по массе)	Символ	Атомный номер	Внешние электроны атома	Атомная масса
Серебро (Argentum) $1 \cdot 10^{-5}$	Ag	47	$4d^{10}5s^1$	107,8680
Золото (Aurum) $5 \cdot 10^{-7}$	Au	79	$5d^{10}6s^1$	196,9665
Рутений (Ruthenium) $5 \cdot 10^{-7}$	Ru	44	$4d^7 5s^1$	101,07
Родий (Rhodium) $1 \cdot 10^{-7}$	Rh	45	$4d^8 5s^1$	102, 90, 55
Палладий (Palladium) $1 \cdot 10^{-6}$	Pd	46	$4d^{10}$	106,4
Осмий (Osmium) $5 \cdot 10^{-6}$	Os	76	$5d^6 6s^2$	190,2
Иридий (Iridium) $1 \cdot 10^{-7}$	Ir	77	$5d^7 6s^2$	192,22
Платина (Platinum) $5 \cdot 10^{-7}$	Pt	78	$5d^9 6s^1$	195,09

Если последнюю реакцию проводить в разбавленных растворах, получается пурпуровый коллоидный раствор золота в гексагидроксооловянной кислоте $H_2[Sn(OH)_6]$, называемый «кассиевым пурпуром» (по имени немецкого врача А. Кассия, открывшего это явление около середины XVII в.).

Многие органические вещества восстанавливают золото из его соединений. На коже растворы его солей образуют красно-фиолетовые пятна.

Изотопный состав	Плотность при 20 °C (г/см³)	Температура плавления (°C)	Температура кипения (°C)	Степень окисления
107 (51,35%) 109 (48,65%)	10,50	960,50	2212	1, (2), (3)
197 (100%)	19,32	1064,4	2941	1, (2),3
7 изотопов с массовыми числами 96, 98, 99, 100, 101, 102, 104, наиболее распространен 102 (31,6%)	12,4	2250	ок.4900	от 1 до 8, наиболее характерны 3, 5, 8
103 (100%)	12,44	1960	ок. 4500	(2), 3, (4)
6 изотопов с массовыми числами 102, 104, 105 (22,23%), 106 (27,33%), 108 (26,71%), 110 (11,81%)	12,02	1552	ок.3980	2, (3), 4
7 изотопов с массовыми числами 184, 186, 187, 188, 189, 190 (26,4%), 192 (41,0%)	22,5	ок.3050	ок.5500	(2,3), 4, 6,8
191 (38,5%), 193 (61,5%)	22,4	2410	ок.5300	(1,2), 3,4, (6)
6 изотопов с массовыми числами 190, 192 (оба слаборадиоактивны), 194 (32,9%), 195(33,8%), 196 (25,2%), 198 (7,19%)	21,45	1769	ок. 4530	2, (3), 4

Главнейшие свойства платиновых металлов приведены в таблице. В VIII группе периодической системы элементов Д. И. Менделеева эти элементы образуют две триады («тройки»), а именно: 1) легкие платиновые металлы — рутений, родий, палладий,— имеющие плотность около 12 *г/см*³; 2) тяжелые платиновые металлы — осмий, иридий, платина,— имеющие плотность около 22 *г/см*³. Все платиновые металлы в компактном виде имеют серебристо-белый цвет. Все они, кроме осмия, не окисляются на воздухе и

очень стойки против действия многих химических реагентов. В соединениях платиновые металлы проявляют различные степени окисления и сильно выраженную склонность к образованию комплексных соединений.

Необходимо, однако, отметить, что платиновые металлы в виде так называемой «черни» (мелкого черного порошка, получаемого восстановлением растворов соединений платиновых металлов) значительно химически более активны, чем те же металлы в компактном состоянии. Подобным образом рутений, родий, осмий и иридий, будучи сплавлены с платиной, цинком, медью и другими металлами, переходят в раствор при действии «царской водки», хотя она не действует на эти металлы, взятые порознь.

Химические свойства платиновых металлов имеют много общего. Удобнее всего проследить это, если рассматривать диады, образованные стоящими одним под другим легким и тяжелым платиновыми металлами.
Таких диад три: 1) рутений, осмий; 2) родий, иридий; 3) палладий, платина.

Рутений и осмий хрупки и очень тверды. При действии кислорода и сильных окислителей они образуют тетроксиды RuO_4 и OsO_4. Это легкоплавкие желтые кристаллы. Пары обоих соединений имеют резкий, неприятный запах и очень ядовиты. Оба соединения легко отдают кислород, восстанавливаясь до RuO_2 и OsO_2 или до металлов. Со щелочами RuO_4 дает соли (рутенаты):

$$2RuO_4 + 4KOH = 2K_2RuO_4 + 2H_2O + O_2$$

OsO_4 дает с едким кали комплексное соединение $K_2[OsO_4(OH)_2]$.

Родий и иридий менее тверды и хрупки, чем рутений и осмий. В виде сплавов родий и иридий очень медленно растворяются в «царской водке» с образованием комплексных кислот $H_3[RhCl_6]$ и $H_2[IrCl_6]$. Компактные же родий и иридий нерастворимы даже в «царской водке» при нагревании. При прокаливании в атмосфере кислорода оба металла образуют оксиды Rh_2O_3 и IrO_2, разлагающиеся при высоких температурах.

Палладий и платина — очень пластичные, сравнительно мягкие металлы. Палладий, подобно серебру, но в отличие от прочих платиновых металлов, растворяется при нагревании в азотной и концентрированной серной кислотах с образованием нитрата и сульфата палладия (II):

$$3Pd + 8HNO_3 = 3Pd(NO_3)_2 + 4H_2O + 2NO$$

$$Pd + 2H_2SO_4 = PdSO_4 + SO_2 + 2H_2O$$

На платину эти кислоты не действуют. «Царская водка» при слабом нагревании растворяет и палладий и платину с образованием комплексных соединений — тетрахлоропалладиевой кислоты $H_2[PdCl_4]$ и гексахлороплатиновой кислоты $H_2[PtCl_6]$.

Гексахлороплатиновая кислота — красно-коричневые кристаллы состава $H_2[PtCl_6] \cdot 6H_2O$. Из ее солей большое значение для получения платины имеет гексахлороплатинат аммония $(NH_4)_2[PtCl_6]$ —светло-желтые кристаллы, малорастворимые в воде. При прокаливании они разлагаются:

$$(NH_4)_2[PtCl_6] = Pt + \underbrace{2NH_3 + 2HCl}_{2NH_4Cl} + 2Cl_2$$

Платина остается в мелко раздробленном виде («платиновая губка»). Все платиновые металлы поглощают водород, особенно платина и палладий. Последний может поглотить до 900—1000 объемов водорода, при этом металл увеличивается в объеме и покрывается трещинами.

Металлургия благородных металлов существенно отличается от способов выплавки из руд таких металлов, как железо, медь, цинк, свинец, алюминий и магний. Объясняется это тем, что содержание благородных металлов в их рудах, как правило, очень невелико. Кроме того, значительные количества благородных металлов получают при очистке (рафинировании) черновых металлов — свинца, меди, никеля. В частности, свыше 80% добычи серебра получают в качестве одного из продуктов рафинирования свинца, выплавленного из сульфидных свинцовых и свинцово-цинковых руд. Такой свинец (так называемый веркблей) всегда содержит примесь серебра. Чтобы его выделить, расплавленный и нагретый докрасна веркблей перемешивают с цинком, который образует с серебром интерметаллические соединения, имеющие меньшую плотность, чем расплавленный свинец и более высокую температуру затвердевания. Поэтому при охлаждении веркблея на его поверхность всплывает «серебристая пена» — затвердевший сплав цинка, серебра и свинца. Эту пену собирают и затем сильно нагревают в ретортах из смеси огнеупорной глины с графитом. После удаления цинка в виде паров, в реторте остается серебристый свинец. Его подвергают купелированию, состоящему в том, что на поверхность серебристого свинца, помещенного в печь с подом из пористого материала, направляют струю воздуха. Свинец при этом окисляется в свинцовый глет PbO, который плавится, частично всасывается материалом пода, частично стекает в приемник. Вместе со свинцом окисляются и другие металлы; их оксиды удаляются с глетом. Полученное сырое серебро очищают, лучше всего электролизом. Анодами служат пластины, отлитые из сырого серебра, катодами — тонкие листы из чистого серебра, электролитом — раствор нитрата серебра. При пропускании тока аноды растворяются, образуя катионы Ag^+. Они разряжаются на катодах, где чистое серебро осаждается; примеси же (например, золото) накопляются на дне ванны в виде илообразного осадка, называемого шламом (от нем. Schlamm — ил).

Электролизом можно также отделить серебро от свинца. В этом случае аноды отливаются из серебристого свинца, катоды делают

из чистого листового свинца; электролитом служит гексафторокремниевая кислота $H_2[SiF_6]$. Чистый свинец осаждается на катодах, а серебро (вместе с золотом и платиновыми металлами) выпадает на дно в виде шлама.

Одним из важных источников для получения серебра (и золота) является шлам, образующийся при электролитическом рафинировании меди. При этом процессе анодами служат литые пластины из меди огневого рафинирования, катодами — тонкие листы из электролитической меди, электролитом — раствор сульфата меди (II) с добавкой серной кислоты. Оседающий на дне ванны шлам высушивают и сплавляют под слоем смеси соды с селитрой. Полученный сплав («металл Доре») содержит 93—97% серебра, 2,0—2,5% золота, остальное — медь и примеси. Его очищают электролизом (см. выше). Золото (иногда платина и палладий) выпадает в виде шлама.

Руды золота содержат обычно очень небольшие количества этого металла (от 3 до 16 *г* на 1 *т*). Поэтому измельченную руду сперва подвергают обогащению. Из полученного концентрата извлекают золото очень слабым раствором цианида натрия (иногда кальция) при одновременном продувании воздухом. Золото (и серебро) переходят в раствор в виде комплексных цианидов $Na[Au(CN)_2]$ и $Na[Ag(CN)_2]$. Из этого раствора золото (и серебро) осаждают цинком, продукт реакции обрабатывают разбавленной соляной или серной кислотой для удаления цинка, остаток высушивают и сплавляют. Окончательную очистку золота производят электролизом в солянокислом растворе хлорида золота (III), подогретом до 60—70°С. В этих условиях золото осаждается на катодах из чистого листового золота, серебро выпадает в виде шлама. Платина переходит в электролит; ее удаляют в виде гексахлороплатината аммония, добавляя к электролиту хлорид аммония.

Разделение платиновых металлов и получение их в чистом виде (аффинаж) — очень сложная задача, требующая большой затраты труда, времени, дорогих реактивов, а также высокого мастерства. Самородную платину, платиновые шлихи, лом и другой материал прежде всего обрабатывают «царской водкой» при слабом нагревании.

При этом полностью переходят в раствор платина и палладий в виде $H_2[PtCl_6]$ и $H_2[PdCl_4]$; медь, железо и никель — в виде хлоридов $CuCl_2$, $FeCl_3$, $NiCl_2$. Частично растворяются родий и иридий в виде $H_3[RhCl_6]$ и $H_2[IrCl_6]$. Нерастворимый в «царской водке» остаток состоит из осмистого иридия и сопутствующих минералов (кварца SiO_2, хромистого железняка $FeCr_2O_4$, магнитного железняка Fe_3O_4 и др.).

Отфильтровав раствор, из него осаждают платину хлоридом аммония. Однако, чтобы осадок гескахлороплатината аммония не содержал иридия, который образует также труднорастворимый гексахлороиридат (IV) аммония $(NH_4)_2[IrCl_6]$, необходимо восстановить Ir (IV) до Ir(III). Это производят прибавлением, например, тростникового сахара $C_{12}H_{22}O_{11}$ (способ И. И. Черняева). Гекса-

хлороиридит (III) аммония $(NH_4)_3[IrCl_6]$ растворим в воде и хлоридом аммония не осаждается.

Осадок гексахлороплатината аммония отфильтровывают, промывают, высушивают и прокаливают. Полученную платиновую губку спрессовывают, а затем сплавляют в кислородо-водородном пламени или в электрической высокочастотной печи.

Из фильтра от гексахлороплатината аммония извлекают палладий, родий и иридий; из осмистого иридия выделяют иридий, осмий и рутений. Необходимые для этого химические операции очень сложны.

В настоящее время главным источником получения платиновых металлов служат сульфидные медно-никелевые руды. В результате их сложной переработки выплавляют так называемые «черновые» металлы — загрязненные никель и медь. При их электролитическом рафинировании благородные металлы накопляются в виде анодного шлама, который направляют на аффинаж.

Серебро и золото — очень пластичные, тягучие и сравнительно мягкие металлы. Из серебра можно вытянуть проволоку длиной 100 *м*, масса которой всего 0,045 *г*; масса золотой проволоки той же длины — 0,04 *г*. Серебро и золото можно проковать в тончайшие листки (до 0,4 *мкм*), просвечивающие синевато-зеленым или зеленым цветом. Для придания твердости серебро и золото сплавляют с медью. Из этого сплава изготовляют ювелирные и другие изделия. Содержание благородного металла в 1 *кг* его сплава, выраженное в граммах, называется его пробой.

В СССР установлены пробы: 375, 500, 583, 750, 958 для золота, 800, 875 и 916 для серебра. До 1926 г. проба выражалась числом золотников благородного металла в 96 золотниках сплава (1 фунте, т. е. 409,51 *г*). В Англии, США, Швейцарии и некоторых других странах проба выражается в условных единицах — каратах. Проба чистого металла принята за 24 карата (проба 1000). Золото 18 каратов — то же самое, что золото 750-й пробы и т. д. Золотая монета в России и во многих других странах чеканилась из золота 900-й пробы, серебряная из серебра 900-й и 500-й пробы. В настоящее время чеканка монеты из сплавов благородных металлов не производится. Однако благородные металлы, их сплавы и химические соединения получают все возрастающее применение в технике. Здесь можно только упомянуть главнейшие из них.

В течение нескольких столетий при изготовлении зеркал поверхность стекла покрывали амальгамой олова — сплавом ртути с оловом. Эта работа вследствие ядовитости ртутных паров была крайне вредной для здоровья. В 1856 г. немецкий химик Ю. Либих нашел способ покрытия стекла тончайшим слоем серебра. Сущность способа состоит в восстановлении серебра из аммиачного раствора его солей глюкозой. На поверхности стекла оседает тонкий прочный налет серебра, заменяющий амальгаму. Но этот быстрый, безвредный и недорогой способ окончательно вытеснил прежний только в начале XX в.

Серебро является наилучшим проводником электричества. Его удельное сопротивление при 20°С равно 0,016 $\frac{ом \cdot мм^2}{м}$ (оно равно 0,017 для меди, 0,024 для золота и 0,028 для алюминия). Интересно, что во время второй мировой войны Государственное казначейство США выдало «Манхэттенскому проекту» 14 *т* серебра для использования как проводника в работах по созданию атомной бомбы. Вследствие своей хорошей электропроводности и стойкости против действия кислорода при высоких температурах серебро применяется в электротехнике как материал для контактов (цв. рис. IV).

Благодаря стойкости серебра против едких щелочей, уксусной кислоты и других веществ из него изготовляют аппаратуру для химических заводов, а также лабораторную посуду. Оно служит катализатором в некоторых производствах (например, окисления спиртов в альдегиды). Сплавы на основе серебра применяют для изготовления ювелирных изделий, зубных протезов, подшипников и др. Соли серебра используют в медицине и фотографии. Недавно иодид серебра AgI в виде аэрозоля получил применение для искусственного вызывания дождя. Мельчайшие кристаллики AgI, введенные в облако, служат центрами, на которых происходит конденсация водяного пара и слияние мельчайших капелек воды в крупные дождевые капли.

Золото применяют в виде сплавов, обычно с медью, в ювелирном и зубопротезном деле. Сплавы золота с платиной, очень стойкие против химических воздействий, используют для изготовления химической аппаратуры. Соединения золота применяют в медицине и в фотографии.

Практические применения платиновых металлов обширны и разнообразны. Они используются в промышленности, приборостроении, зубоврачевании и ювелирном деле.

Стойкость против воздействия кислорода даже при высоких температурах, кислото- и жароупорность делают платину, родий, иридий ценными материалами для лабораторной и заводской химической аппаратуры. Тигли из родия, иридия применяют для работ с фтором и его соединениями или для работ при очень высокой температуре. Общая масса платиновых лодочек на одном из заводов, изготовляющих стеклянное волокно, составляет несколько сот килограммов. Из сплава 90% Pt + 10% Ir изготовлены международные эталоны метра и килограмма. В частях приборов, где требуется большая твердость и стойкость против износа, используют природный осмистый иридий. Очень светлый и не темнеющий со временем сплав 80% Pd + 20% Ag идет для шкал астрономических и навигационных приборов.

По способности отражать свет родий лишь немного уступает серебру. Он не тускнеет со временем, поэтому зеркальные поверхности астрономических приборов предпочитают покрывать родием. Для измерения температур до 1600°С служат термопары из тон-

ких проволок — из Pt и из сплава 90%Pt + 10%Rh. Более высокие температуры (до 2000°C) можно измерять термопарой из Ir и сплава 60%Rh + 40%Ir.

Платиновые металлы, а также их сплавы катализируют многие химические реакции, например окисление SO_2 в SO_3. Однако в настоящее время эти катализаторы заменяют другими веществами, более дешевыми.

Один из сильнейших ядов, не имеющий запаха оксид углерода (II) CO легко обнаружить, если внести в газовую смесь полоску фильтровальной бумаги, смоченную раствором $PdCl_2$. Происходит реакция:

$$PdCl_2 + CO + H_2O = CO_2 + 2HCl + Pd$$

Вследствие выделения мелкораздробленного палладия бумага чернеет.

Сплавы платины и палладия, которые не темнеют со временем и не имеют привкуса, применяют в зубоврачевании. На научные и промышленные цели идет около 90% всех платиновых металлов, остальное — на ювелирное производство. Рельефное изображение В. И. Ленина на высшем ордене СССР сделано из платины. Орден «Победа» и орден Суворова 1-й степени изготовляют из платины.

Я. М. Веприк, А. А. Макареня

СЕРЕБРО И ФОТОГРАФИЯ

Ежедневно миллионы метров фото- и кинопленки расходует человек на свои нужды, начиная от обычных фотографий или рентгеновских снимков и кончая регистрацией ядерных частиц в научных исследованиях микромира и Космоса.

Можно без преувеличения сказать, что многие открытия современной науки и техники в той или иной мере связаны с применением фотографических или кинематографических методов исследования.

Немало учащихся, занимающихся фотографией, впоследствии применяют ее в своем повседневном труде: в научной экспедиции, лаборатории завода или института и т. д. Некоторые из них, быть может, будут квалифицированными фотографами-специалистами. Для многих фотографирование станет увлекательным видом отдыха или самодеятельным искусством, приобщающим к художественному творчеству.

Несмотря на кажущуюся простоту фотографирования мы еще сталкиваемся со многими, до сих пор необъяснимыми деталями этого процесса.

Получение фотографических изображений складывается из следующих основных этапов:

1) получения скрытого изображения;

2) получения видимого изображения (проявления);

3) закрепления полученного видимого изображения (фиксирования);

4) консервирования фотографического изображения в течение длительного времени.

Однако не будем забывать, что все эти этапы предполагают использование фото- или кинопленки, фотобумаги, т. е. готовых фотографических материалов.

Фотографическая съемка состоит в том, что объектив проецирует на фотопластинку или пленку оптическое изображение освещенного объекта в течение времени, необходимого для того, чтобы оказать на светочувствительный слой желаемое действие. В основе фотографии лежит процесс фотохимического распада галогенидов серебра, проходящий в микрокристаллах фотографической эмульсии:

$$2AgBr \overset{h\nu}{=\!=} 2Ag + Br_2$$

Это первая стадия фотографического процесса — экспонирование, в результате которого происходит образование центров скрытого изображения.

Если бы не существовало процесса проявления, то нельзя было бы представить современную фотографию с использованием исключительно небольших выдержек при съемке, измеряемых миллионными долями секунды и меньше. Остановимся несколько подробнее на проявлении, в результате которого происходит мощное усиление первоначального действия световой энергии на светочувствительную пленку. Приблизительный подсчет показывает, что происходит усиление порядка 10^{10}. Следовательно, если бы проявление было неизвестно, выдержку или освещенность при фотографировании пришлось бы увеличивать в миллиарды раз по сравнению с применяемой.

В основе фотографического проявления лежит окислительно-восстановительная реакция, в результате которой ионы серебра (Ag^+) восстанавливаются проявляющим веществом (Red):

$$Ag^+ + Red \rightleftarrows Ag + Ox \qquad (1)$$

где (Ag) — металлическое серебро, а (Ox) — первичный продукт окисления проявляющего вещества.

Усиление результатов действия лучистой энергии возможно лишь при условии избирательного проявления фотографического слоя: восстановление серебра на участках слоя, подвергнутых действию лучистой энергии, протекает с большей скоростью, чем на неэкспонированных участках. Избирательное действие прояви-

телей на экспонированные фотографические слои связано со свойствами восстановителей.

Отсутствие избирательной способности у большинства восстановителей приводит к одинаковой скорости восстановления галогенида серебра на всех участках фотографического слоя, что естественно ведет к сплошному его почернению. Именно этим объясняется ограниченность числа восстановителей, применяемых в качестве проявляющих веществ.

Окислительно-восстановительный характер реакции (1) позволяет построить обратимый гальванический элемент[1]. Определение его э. д. с. дает возможность получить количественную меру для различных условий проявления и тем самым предвидеть направление протекания таких реакций при изменении компонентов проявляющего раствора и условий (среды). Многие проявляющие вещества являются, как известно, слабыми кислотами, основаниями, либо амфотерными электролитами, поэтому управление реакций (1) осуществляется не только с помощью изменения концентраций исходных или конечных продуктов, но и с помощью изменения концентрации водородных или гидроксильных ионов:

Реакция окисления проявленного изображения

$$\xleftarrow{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}$$

$$AgBr + HRed \rightleftharpoons Ag + Ox + HBr \qquad (2)$$

$$\xrightarrow{\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad\qquad}$$

Реакция восстановления ионов серебра на центрах проявления

В качестве примера осуществления процесса проявления в различных условиях приведем разработанный в СССР способ ограничения времени облучения фотоэмульсионных слоев на космических кораблях.

На кораблях-спутниках время экспонирования определяется временем пребывания спутника на орбите. При таком длительном пребывании корабля-спутника на орбите число зарегистрированных в эмульсии следов частиц космических лучей оказывается очень большим. Это затрудняет выделение следов отдельных частиц. Поэтому возникла необходимость ограничить время экспонирования фотоэмульсионных слоев. Одним из возможных путей решения этой задачи была химическая обработка эмульсионных слоев на борту корабля-спутника. (рис. 44). Сущность разработанного способа заключается в том, что фотоэмульсионные слои после заданного времени облучения и химического проявления до возвращения корабля-спутника на Землю находятся в так называемом стабилизирующем растворе.

---

[1] Теория окислительно-восстановительных потенциалов изложена в учебниках по общей химии для вузов (см., например: Н. Л. Глинка. Общая химия. Л., «Химия», 1973, стр. 277—300).

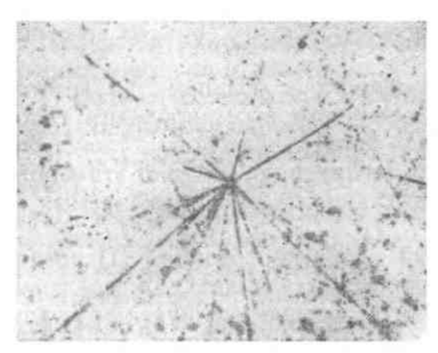


Рис. 44. Микрофотография следа «звезды» в фотоэмульсии.

Одним из компонентов консервирующего раствора является бромид калия. Как видно из уравнения реакции (2), существенное повышение концентрации ионов брома приводит в этом случае к смещению равновесия реакции влево, т. е. значительному замедлению процесса проявления. Второй вариант созданного способа заключался в применении метода физического проявления. В светочувствительном слое остаются центры скрытого изображения, образованные действием космических лучей в течение заданного времени. Затем эмульсионные слои подвергаются фиксированию. При этом разрушается весь светочувствительный галогенид серебра эмульсионного слоя, благодаря образующимся растворимым в воде комплексным соединениям серебра:

$$AgBr + 2Na_2S_2O_3 = Na_3[Ag(S_2O_3)_2] + NaBr \quad (3)$$

Таким образом слой становится нечувствительным к действию космического излучения. В дальнейшем скрытые центры изображения проявляются при восстановлении ионов серебра, специально вводимых в проявляющий раствор.

Приведенный пример показывает возможности управления сложным физико-химическим процессом обработки фотографических слоев в связи с решением конкретных практических задач.

Осветив кратко сущность и механизм фотографического процесса, мы можем оценить, какую роль играет серебро в фотографии. Она определяется сочетанием четырех характеристик:

1) способностью солей серебра к фотохимическому распаду;

2) каталитическим действием микроколичеств серебра, образовавшегося в процессе фотораспада и находящегося в свободном состоянии;

3) способностью ионов серебра (Ag^{+}) к комплексообразованию;

4) достаточной коррозионной устойчивостью металлического серебра, которая обеспечивает сохранение образующихся в процессе экспонирования эмульсионного слоя серебряных центров проявления.

В настоящее время возникла проблема замены серебра другими светочувствительными материалами из-за дефицита серебра и острой необходимости в быстром получении информации с фоточувствительного слоя без всякой химической обработки, хотя «классическая» фотография далеко не исчерпала своих возможностей. Можно

быть уверенным, что дальнейшее изучение химии серебра поможет не только найти новое в решении вопросов фотографии, но и будет способствовать решению проблемы бессеребряных фотографических слоев и бессеребряного проявления.

А. Н. Кривомазов

МАГНИЙ

Молодой английский химик Гемфри Дэви (1778—1829) сидел за своим рабочим столом в лаборатории Лондонского Королевского института. Он вспоминал поразившие его слова А. Лавуазье, о том, что и едкие щелочи, и щелочные земли, по всей видимости, вещества сложные. Правда, Г. Дэви уже выделил из едкого натра и едкого кали неизвестные ранее металлы — «содий» (натрий) и «потассий» (калий), пропуская через влажные куски едких щелочей сильный электрический ток. Об этом он сообщил 19 ноября 1807 г. в своей публичной лекции и тем самым снискал всемирную славу. Заканчивая ту памятную лекцию, Г. Дэви сказал: «... Барит и стронциан (BaO и SrO) из всех земель ближе всего стоят к щелочам, но можно провести аналогию и дальше — через известь, магнезию, берилловую землю (BeO), глинозем, вплоть до кремнезема. Можно надеяться, что, пользуясь в подходящих условиях достаточно мощными батареями... удастся разложить даже и эти огнеупорные тела»[1].

Однако первые попытки разложить тем же путем щелочные земли и магнезию не увенчались успехом... Неужели А. Лавуазье ошибся? Не может этого быть! И Г. Дэви пошел на хитрость. Он стал пропускать ток от сильной гальванической батареи через смесь влажных (чтобы повысить их электропроводность!) гидроксидов бария, стронция, кальция и магния с оксидом ртути. При этом в качестве анода он использовал железную проволоку, а в качестве катода — каплю ртути. Таким образом он получил в 1808 г. амальгамы (сплавы со ртутью) всех этих четырех металлов. Но в чистом виде их получили другие ученые. В частности, магний выделил французский химик Антуан Бюсси (1794—1882), нагревая хлорид магния с калием в запаянной стеклянной трубке. А вот расплавленный хлорид магния впервые разложили электролизом М. Фарадей и Р. Бунзен в 1851 г., что положило начало промышленному получению магния.

Что же представляет собой этот элемент?

Магний — элемент II группы периодической системы Д.И. Менделеева; порядковый номер 12; атомная масса 24,312 у.е. Это легкий

---

[1] Г. Дэви. О некоторых химических действиях электричества. Перевод (с английского) А. Н. Фрумкина. М.—Л., Техтеоретиздат, 1933, стр. 152.

(плотность 1,74 *г/см*^{3}) серебристо-белый металл с температурой плавления 651 °С. На воздухе загорается при температуре 550°С и горит ярким белым пламенем. Если полоску магния внести во влажный хлор, то она воспламенится даже при обычной температуре. Горение магния сопровождается выделением большого количества тепла (605 *кдж/моль*).

В лабораторных условиях магний хранят в средах, не содержащих в свободном состоянии кислород и хлор, таких, как бензин и минеральные масла. При хранении в обычных условиях магний сравнительно быстро окисляется, покрываясь тончайшей пленкой. Эта пленка оксида, придавая слитку металла красивый матовый оттенок, предохраняет его от дальнейшего окисления.

Химические свойства магния определяются наличием двух электронов на внешней электронной оболочке его атома. Поэтому наиболее характерны для магния реакции восстановления, в которых он окисляется, переходя в ион Mg^{2+}.

Магний почти не реагирует с чистой холодной водой, но из кипящей воды он энергично вытесняет водород. С увеличением количества примесей в воде резко повышается способность магния образовывать растворимые соединения. Поэтому он довольно быстро «растворяется» как в морской, так и в минеральной воде.

Практически неисчерпаем запас магния, хранимый в воде мирового океана. Действительно, в каждом кубометре морской воды содержится около 4 *кг* магния, а всего в водах мирового океана растворено более $6 \cdot 10^{16}$ *т* этого металла! Однако и Земля богата магнием — каждый пятидесятый атом земной коры — атом магния. Лишь 6 элементов — кислород, кремний, алюминий, железо, кальций и калий — встречаются на Земле чаще магния. Эта значительная распространенность магния позволяет добывать его из камней, которые попадаются вам под ноги. Ведь в килограмме такого камня почти $^1/_{50}$ его атомов принадлежат магнию, т. е. 21 *г*. Но в промышленности используются другие, более простые и дешевые способы получения магния.

В настоящее время геологам известны свыше 200 минералов, в состав которых входит магний. Но промышленную ценность представляют лишь немногие их них, прежде всего доломит, карналлит, магнезит и асбест.

Самый распространенный из магнийсодержащих минералов — доломит представляет собой породообразующий минерал белого, сероватого или других цветов. По своему химическому составу это почти чистый карбонат кальция и магния $CaMn(CO_3)_2$. Кроме производства магния, доломит применяется также в качестве огнеупорного материала и флюса в металлургии и химической промышленности, стекольном производстве и других областях промышленности. На территории СССР доломиты встречаются в Донбассе, Московской и Ленинградской областях и во многих других местах.

Карналлит представляет собой бесцветный, бурый или красный (цвет зависит от наличия примесей) минерал, формула которого

$KCl \cdot MgCl_2 \cdot 6H_2O$. Он применяется в качестве сырья для получения металлического магния и хлора, а также в качестве удобрения (преимущественно для подзолистых почв). Крупнейшее в мире месторождение карналлита находится в районе города Соликамска (Свердловская область).

Магнезит (впервые обнаружен в районе греческого города Магнезии) является почти чистым карбонатом магния $MgCO_3$. Цвет этого минерала разнообразен: снежно-белый, бесцветный, прозрачный магнезит, находят также желтоватые и серовато-бурые образцы. 90% добываемого магнезита используется в качестве огнеупорного материала для производства жженого магнезита (технический MgO), магнезитового и хромомагнезитового кирпича. Месторождения магнезита встречаются на Среднем Урале (Саткинское) и в Оренбургской области (Халиловское).

Из других магнийсодержащих минералов, которые видел каждый, можно назвать «горный лен» — асбест. В его состав, наряду с кремнием, кислородом, железом и другими элементами, входит магний. Потребности промышленности в асбесте велики. Есть опыт производства искусственного асбеста, который не уступает природному, а то и лучше его. При этом интересно то, что в искусственном асбесте магний можно заменять барием, железом, никелем и кобальтом. Это показали сотрудники лаборатории синтеза минеральных полимеров Института химии силикатов АН СССР во главе с профессором А.Д. Федосеевым.

В природе имеется много других минералов, содержащих значительное количество магния. Упомянем лишь сульфат магния $MgSO_4 \cdot 7H_2O$, встречающийся в соликамских (СССР) и стасфуртских (ГДР) калийных месторождениях. Это вещество употребляют в качестве утяжелителя хлопка и шелка, как протраву при крашении тканей, в качестве наполнителя бумаги, для пропитки любых материалов с целью уменьшить их горючесть, наконец, как удобрение.

Теперь, когда вы получили представление об основных магниевых минералах, можно перейти к рассмотрению процессов промышленного получения магния.

Важнейшим промышленным методом получения металлического магния является электролиз расплавленного безводного хлорида магния $MgCl_2$. Для понижения точки плавления соли к ней добавляют хлориды щелочных металлов. В качестве катода используют железный сердечник — сюда устремляются катионы магния, а на графитовом аноде в процессе электролиза непрерывно выделяется хлор.

Электролиз ведется в специальных ваннах-электролизерах, расплавленный магний разливают в формы с помощью вакуум-ковшей.

Для очистки полученного металла используют либо его переплавку с флюсом, либо возгонку в вакууме. При переплавке флюсы захватывают примеси, переводя их в шлаки, которые уже легко

отделяются от металла. Возгонка является более сложным процессом, позволяющим получить химически чистый магний (99,99-процентный магний). Для этого металл нагревают в специальных вакуум-аппаратах, которые неравномерно разогреты. В них магний переходит из твердого в парообразное состояние. Пар оседает на более холодных стенках вакуум-аппарата.

Первыми «нашли» применение магнию зеленые растения. В самом деле, магний входит в состав хлорофилла, который преобразует солнечную энергию, делая ее доступной для других живых существ. Образуемые с помощью хлорофилла органические вещества (сахар, крахмал) необходимы для питания человека и животных. Это означает, что магний является элементом жизни.

Потребность растений в магнии неодинакова. Все корнеплоды — картофель, столовая и кормовая свекла и другие овощи — являются важными потребителями магния, также как и бобовые растения — клевер, люцерна, люпин. Но вот хлебным злакам — ржи, овсу, пшенице—магния нужно меньше. В хлорофилле содержится от 2 до 3% магния, а общее количество магния в хлорофилле всех растений Земли близко к 100 000 000 000 *т*!!!

Поэтому магниевые соли давно уже с успехом используются в качестве удобрений: ведь магний участвует в процессах фотосинтеза. Прибавка урожая картофеля, обусловленная магниевыми удобрениями, составляет 27—28 *ц* с 1 *га*, и это в Московской области! В других областях (с другим составом почвы) прибавка урожая может быть даже больше!

В почву можно вносить измельченные природные минералы магния. Но еще лучшие результаты обеспечивают искусственные магниевые удобрения: доломит, аммиачная селитра, дунитовый суперфосфат, плавленный фосфат магния и др.

Входит магний и в состав человеческого организма. Так, магний найден в крови (переутомление чаще всего вызвано снижением количества магния в крови человека), в зубах и в мозгу. Установлено, что фермент, способствующий переносу фосфора в нашем организме, содержит магний. Молекулы ферментов постепенно разрушаются. Поэтому в организме должны все время создаваться новые молекулы. Отсюда постоянная потребность организма в магнии.

В человеческом организме содержится около 80 *г* железа, 150 *г* натрия, 1000 *г* кальция и около 60 *г* магния. Медики давно уже обратили внимание на лечебные свойства магниевых препаратов. Так, уже знакомый нам сульфат магния при приеме внутрь оказывает слабительное действие. Для борьбы с судорожными состояниями (например, при столбняке или отравлении) применяют внутримышечные инъекции сульфата магния. Другой магниевый медицинский препарат — карбонат магния $MgCO_3$ — рекомендуется для приема внутрь при повышенной кислотности желудочного сока, а также при изжоге. Это вещество используют в качестве присыпки, входит оно и в состав зубного порошка. В качестве внутривенных вливаний при ожогах и кожных заболевани-

ях используют 5—10-процентные водные растворы тиосульфата магния $MgS_2O_3 \cdot 6H_2O$. Дезинфицирующим средством при желудочных расстройствах является пероксид магния.

Потребность в магнии у взрослого человека составляет в сутки приблизительно 10 *мг* на 1 *кг* его массы. В быстрорастущем организме ребенка при увеличении массы на 1 *кг* задерживается 25 *мг* магния.

Но многие загадки магния в живом организме еще не разгаданы учеными. Для их разрешения ученые проводят опыты. Оказалось, например, что собаки, в пище которых не достает магния, заболевали инфарктом миокарда. Избыток в пище коров кальция и магния приводит к появлению потомства женского пола. Давно уже выяснено, что скорлупа куриных яиц тем прочнее, чем больше в пище несушек магния.

Широкое применение находит магний и его соединения во всех отраслях народного хозяйства (цв. рис. V).

Оксид магния, например, идет на изготовление великолепного термостойкого кирпича, блоков, сталеразливочных станков и т. п. Благодаря тугоплавкости и стойкости к действию основных шлаков в металлургии незаменимы магнезитовые огнеупоры. Температура плавления обожженного магнезита (периклаз) близка к 2800 °С. Поэтому периклаз применяется как материал для огнеупорных подов и стенок мартеновских и электроплавильных печей, конвертеров в цветной металлургии.

Слабо обожженный оксид магния в концентрированном растворе хлорида магния является отличным вяжущим средством. Магнезитный цемент обладает высокой прочностью и имеет надежное плотное сцепление со всеми видами заполнителей. Из него изготавливают лестничные ступени, подоконники, облицовочные плитки, незаменим он при производстве полов, а также различных архитектурно-декоративных деталей. Так, многие мощные колонны, поддерживающие куполы дворцов, художественно оформленные пилястры, кариатиды — мускулистые Гераклы и задумчивые Венеры — также сделаны из магнезиального цемента. Изготавливаются из него и термоизоляционные материалы (фибролит, ксилолитовая плитка и др.), и искусственные жернова, и замечательные по крепости абразивы, и магнезитовые штукатурки и многое, многое другое.

Мартеновская печь, выложенная обычным огнеупорным кирпичом и охлаждаемая воздушным потоком, выдерживает до девяти плавок, а вот термостойкий кирпич значительно удлиняет срок службы печи. В ней можно провести уже свыше 100 плавок. Еще большей теплостойкостью обладают изделия из плавленного магнезита, получаемые электроплавкой, но, к сожалению, эти огнеупоры еще дороги.

Для сушки различных газов и жидкостей широко применяют ангидрон. По химическому составу это вещество представляет собой чистый перхлорат магния $Mg(ClO_4)_2$.

Водные растворы хлорида магния применяют в производстве магнезиального цемента, ксилолита и других искусственных материалов. С помощью электролиза из расплава безводного хлорида магния получают металлический магний.

Применяют магний и в металлотермии: с его помощью получают титан, уран и др.

Добрую службу служит горный лен — асбест — пожарникам и электрикам. Из асбестовых волокон ткут несгораемые ткани, а из этих тканей шьют спецодежду для тех, кто работает с огнем — пожарников, металлургов, доменщиков и др.

Помимо большой жаростойкости, асбест обладает свойствами превосходного электроизолятора. Именно это его качество, наряду с дешевизной, обусловило широкое применение асбеста в узлах электрических машин, бытовых электронагревательных приборах — утюгах, электронагревателях, паяльниках и т. п. Но асбест не очень прочен. Поэтому часто в качестве изолятора применяют керамические кольца или прокладки из слюды, которые, в отличие от асбеста, прочны.

Оксид магния применяют в радиоэлектронике. Новые модели приемников с магниевым покрытием катода радиоламп начинают работать сразу после включения и не надо ждать, пока прогреются радиолампы.

В химическую промышленность приходят магнийорганические соединения, которые позволяют получать разнообразные полезные вещества — от аналитических реактивов до ингибиторов коррозии, от важнейших лекарств до теплостойких полимерных покрытий. В органической химии используют магниевый порошок для обезвоживания анилина и спирта.

Есть еще одна важнейшая область, где магний незаменим. Это производство сверхлегких сплавов, которые нашли широчайшее применение в авиации. Прочная и легкая серебристая обшивка из легких магниевых сплавов современных воздушных лайнеров и стремительных сверхзвуковых реактивных самолетов знакома каждому.

Магниевые сплавы используют также при изготовлении корпусов автобусов, вагонов и легковых автомобилей, объективов оптических инструментов (линзодержатели), фото- и киноаппаратов, биноклей, деталей моторов, отбойных молотков, пневмобуров, баков для бензина и масел, переносных электроизмерительных приборов и др.

В состав этих сплавов, кроме магния, входят алюминий, цинк, марганец. Каждый элемент выполняет в сплаве строго определенные функции: магний придает сплаву легкость, алюминий и цинк — прочность, марганец, в свою очередь, повышает антикоррозийную стойкость сплава в целом. Легко представить себе, как велика экономия топлива только в авиации, если учесть, что детали из магниевых сплавов на 20—30% легче алюминевых и на 50—75% легче чугунных и стальных. Ряд элементов — литий, бериллий, кальций,

церий, кадмий, титан и другие — способны значительно улучшить магниевые сплавы. Добавки этих металлов повышают пластичность и жаропрочность сплава, а также его устойчивость против окисления. Ухудшить свойства магниевых сплавов могут только три элемента — железо, кремний и никель, поэтому эти элементы тщательно удаляют на всех стадиях выплавки магниевых сплавов.

В начале нашего столетия на страницах многих иллюстрированных журналов можно было прочесть рекламные объявления, предлагавшие использовать «магниевые вспышки», как «надежное и абсолютно эффективное средство для фотографических съемок в вечернее и ночное время». Они осуществлялись в небольшой камере, в которую засыпали смесь магниевого порошка и бертолетовой соли. Достаточно было поднести к камере зажженную спичку, как смесь воспламенялась и мгновенно сгорала с ослепительным белым светом.

Это свойство магния гореть в среде окислителя с выделением больших количеств тепловой и световой энергии использовалось в войнах последнего времени. Лопались в воздухе картонные обшивки, и медленно спускались на маленьких парашютах огни осветительных и сигнальных магниевых ракет. Летели во вражеские окопы трассирующие пули и снаряды, помогая в ночных условиях проводить точное прицеливание. Поднимались столбы черного дыма над мирными городами и селами от действия зажигательных бомб с магниевой начинкой. Магний сеял смерть.

С течением времени магний вытеснялся все более разрушительными видами оружия. Зато мирное использование этого элемента все более и более расширялось и можно быть уверенным, что магний будет только «мирным» элементом.

В. А. Волков

ИЗ ИСТОРИИ ПРОМЫШЛЕННОГО ОСВОЕНИЯ ЗАЛИВА КАРА-БОГАЗ-ГОЛ

Первые сведения о существовании залива Кара-Богаз-Гол — величайшего в мире самосадочного бассейна глауберовой соли, мирабилита, расположенного в восточной части Каспийского моря, относятся к XVII в.

Пустынные берега залива, лишь кое-где покрытые зарослями саксаула и полыни, лишенные пресной воды, иссушающие степные ветры, мертвая гладь фиолетового оттенка горько-соленой воды в заливе, отсутствие закрытых бухт для стоянки судов — все это положило начало мрачным легендам и долгое время служило препятствием к проникновению путешественников в глубь залива. Само название залива (Кара-Богаз в переводе с туркменского озна-

чает «черная пасть») связано с утверждением местных жителей о каком-то бездонном жерле, в котором пропадает неизвестно куда вода из Каспия, поступающая в Кара-Богаз через пролив.

С севера залив ограничен полуостровом Мангышлак, с востока он ограничен плато Устюрт, с юга — Красноводским плато, а на западе отграничен от Каспийского моря двумя длинными песчаными косами, отделенными друг от друга водной полосой, соединяющей залив с морем. Этот пролив, напоминающий широкую и мощную реку в пустыне, протянулся более чем на 10 *км*.

На первой карте Каспийского моря, опубликованной в Петербурге в 1720 г., была обозначена лишь часть залива, так как его величина и очертания были неизвестны. Первое указание о размерах залива дал в 1763 г. Г. Ф. Миллер в своем описании Каспийского моря.

Экспедиция Н. Н. Андрусова в 1894 г. позволила собрать новые данные о заливе. Прежде всего стало ясным, что залив, протянувшийся с севера на юг на 168 *км*, а с востока на запад на 155 *км* и имеющий площадь 18,6 тыс. *км*^{2}, и запасы глауберовой соли, исчисляющиеся миллионами тонн, имеют мировое значение и подлежат дальнейшему изучению.

Царское правительство не уделяло внимания освоению сказочных богатств залива. Разведки залива проводились на средства частных благотворителей, исследователи пускались в опасные путешествия по заливу на свой страх и риск. Так, в 1909 г. по предложению Н. С. Курнакова, используя частные средства, Н. И. Подкопаев с двумя помощниками-студентами провел промеры глубин залива и измерил температуру воздуха и рапы залива, собрал ценный материал по топографическому и геологическому описанию берегов и донных отложений залива. Экспедиция установила, что в осенне-зимний период при понижении температуры до 5—6 °С вода залива становится насыщенной в отношении глауберовой соли, но ненасыщенной для растворенных в ней хлорида натрия и хлорида магния. Поэтому глауберова соль кристаллизуется и оседает на дно. Некоторая часть мирабилита выбрасывается на плоский берег.

Н. С. Курнаков с сотрудниками исследовал водную взаимную систему «хлорид натрия — сульфат магния» и установил, что данные экспедиционных наблюдений «очень близки к полученной в лаборатории теоретической величине для начала осаждения глауберовой соли из воды Кара-Бугаза, равной 5,5°»[1]. В 1910 г. частные предприниматели начали в незначительных количествах добывать глауберову соль. Ее отвозили на тачках от берега и укладывали в сплошные ровные штабели высотой 35—40 *см*. С наступлением летнего жаркого периода верхние слои под действием жгучего солнца и сухого ветра высыхали. Высушенную соль сгребали деревянными лопатами в бугры, насыпали в мешки и на верблюдах отправляли

---

[1] Н. С. Курнаков. Избранные труды, т. III. М., Изд-во АН СССР, 1963, стр. 336.

в ближайший порт. С началом первой мировой войны прекратились и эти незначительные работы.

Великая Октябрьская социалистическая революция вписала новую яркую страницу в историю промышленного освоения залива. В апреле 1918 г., несмотря на исключительно тяжелый для Советской республики период, В.И. Ленин предложил развернуть освоение Кара-Богаз-Гола в государственном масштабе[1]. Для начала промышленного освоения предстояло решить много новых вопросов и прежде всего найти пути обезвоживания мирабилита и его транспортировки, изучить весь годовой цикл метеорологических процессов. 26 ноября 1918 г. в Высшем Совете народного хозяйства состоялось совещение специалистов, в работе которого принимали участие Н. С. Курнаков, Л. А. Чугаев, П. П. Лазарев, Я. В. Самойлов, Л.Я. Карпов и другие видные ученые. На этом совещании была выработана программа научных исследований и решены организационные вопросы, связанные с посылкой на Кара-Богаз-Гол первой советской научно-промышленной экспедиции. Главной задачей экспедиции являлось исследование условий отложения глауберовой соли на дне и берегах залива и условий эксплуатации с целью создания химической (содовой) промышленности в Бакинском районе, которая будет снабжать сульфатом натрия всю отечественную химическую промышленность. Предполагалось, что экспедиция отправиться на место работ сроком на один год в начале марта 1919 г. В начале 1919 г. при ВСНХ под председательством академика Курнакова был организован Кара-бугазский комитет, которым были разработаны подробные программы и инструкции по физико-химическому, гидрометеорологическому, топографическому и геологическому изучению залива. Иностранная военная интервенция и гражданская война не позволили экспедиции выехать в намеченный срок. Экспедиция во главе с Н. И. Подкопаевым (всего 21 чел.) выехала из Петрограда 16 июля 1921 г. В связи с разрухой на транспорте к месту работ удалось добраться 7 октября только восьми участникам.

Необходимо отметить, что В. И. Ленин очень интересовался проблемой освоения Кара-Богаз-Гола. 13 августа 1921 г. в «Правде» была опубликована статья «Наши богатства», в которой приводились выдержки из письма геолога К.И. Елфимова, работавшего в районе залива. Прочитав эту статью, В. И. Ленин обратился в редакции газет «Правда» и «Известия», а также к начальнику Главного управления химической промышленности ВСНХ академику В. Н. Ипатьеву с просьбой получить подробные сведения как о том, насколько технически подготовлен к этому вопросу автор, так и то, как долго он изучал вопрос на месте[2]. В ответном письме В. Н. Ипатьев выразил сомнение, что в ближайшее время удастся использовать громадные сырьевые ресурсы залива из-за

---

[1] См : В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 36, стр. 188.
[2] См.: В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 53, стр. 125.

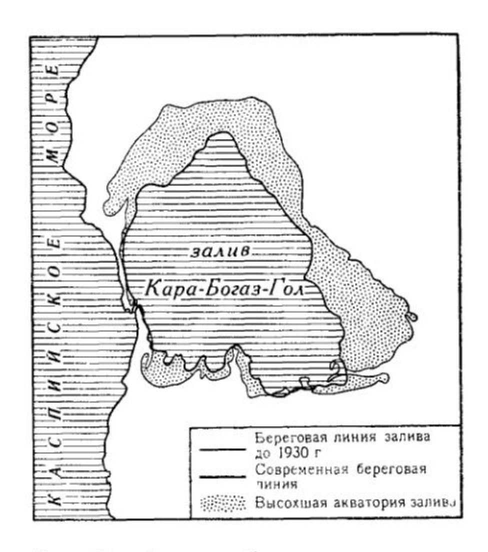


Рис. 45. Схема обмеления залива Кара-Богаз-Гол.

отсутствия воды, нехватки топлива и транспорта в этом районе. Тем не менее по поручению В. И. Ленина управляющий делами Совнаркома Н. П. Горбунов встретился с К. И. Елфимовым и предложил ему составить для Совнаркома подробный доклад об организации работ по добыче и переработке солей залива. 29 сентября 1921 г. В. И. Ленин вновь поручает Н. П. Горбунову «выяснить дело насчет Кара-Бугаза»[1]. По запросу Н. П. Горбунова 6 октября 1921 г. было созвано заседание президиума Технического совета химической промышленности ВСНХ, которое вынесло решение оказывать всестороннюю помощь экспедиции Н. И. Подкопаева.

Экспедиция в августе 1922 г., после почти годичного изучения залива, выполнила свою программу. Экспедицией были оборудованы две гидрометеорологические станции, проведены ценные наблюдения температуры воздуха и воды, солнечного излучения, испарения, уровня воды и ее плотности, расхода воды, условия «садки» глауберовой соли, собраны геологические, зоологические и ботанические коллекции. В результате работ научно-промышленной экспедиции условия добычи мирабилита были в основном изучены. Одновременно на заводах «Азнефти» были успешно проведены опыты по переработке глауберовой соли для нужд промышленности. Следующей задачей стала организация промыслов в районах береговых выбросов мирабилита. В 1924 г. казахстанский трест «Карабусоль» первый организовал промышленную добычу сульфата натрия. Добыча стала возрастать из года в год; в 1924 г. было вывезено 634 *т*, а в 1925 г. — уже 1224 *т.*, а в 1926 г.— 3127 *т.*

В годы первой пятилетки Кара-Богаз становится важным поставщиком сырья для растущей химической промышленности. В 1932 г. добыча мирабилита составила 400 тыс. *т*, чистого сульфата — 100 тыс. *т.* В 1933 г. началось строительство химического комбината в 150 *км* от Красноводска. В 1936 г. был построен опытный содовый завод, работавший на сульфате натрия и местных известняках. На этом заводе изучался процесс получения кальцинированной соды и серы из сульфата натрия.

---

[1] В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 53, стр. 225.

Однако возникли новые проблемы, связанные с тем, что с 1930 г. Каспий начал мелеть (за последние три десятилетия уровень воды в Каспии упал на 2,5 *м*), а вместе с отступающим морем все дальше от прежнего берега уходили воды залива (рис. 45). Нужно было искать новые способы добычи. Изыскания показали, что можно качать рассол из-под земли, т. е. использовать межкристальный рассол второго горизонта. С 1954 г. комбинат «Карабогазсульфат» полностью перешел на получение сульфата натрия только из погребенных рассолов и довел добычу его до 150 тыс. *т* в год. Сейчас около 300 предприятий страны получают сырье с комбината «Карабогазсульфат».

В целях успешного решения задачи наиболее полного и эффективного комплексного использования природных ресурсов Каспия и прилегающих к нему районов (в том числе и Кара-Богаз-Гола) президиум Академии наук СССР 17 февраля 1967 г. постановил значительно расширить дальнейшие научные исследования, связанные с проблемами Каспийского моря. Для этой цели создан Научный совет по комплексному изучению проблем Каспийского моря и Кара-богазская комиссия при нем.

Для комплексного изучения богатств залива необходимо в первую очередь обеспечить производство дешевой энергетической базой. Поэтому в настоящее время ведутся форсированные работы по местной разведке на газ и нефть. На севере, в Казахстане, есть промышленная нефть, а восточнее — мощные залежи газа. Крупнейшие нефтяные месторождения открыты на Мангышлаке. Недавно на побережье Кара-Богаз-Гола был найден и газ.

Директивами XXIV съезда КПСС по пятилетнему плану развития народного хозяйства на 1971—1975 гг. предусматривается также «улучшить комплексное использование минерально-сырьевых ресурсов Кара-Богаз-Гола»[1].

М. М. Шапиро

ХРОМ И ЕГО СОЕДИНЕНИЯ

Открытие хрома относится к периоду бурного развития химико-аналитических исследований солей и минералов. В России химики проявляли особый интерес к анализу минералов, найденных в Сибири и почти неизвестных в Западной Европе. Одним из таких минералов была так называемая сибирская красная свинцовая руда (крокоит), описанная еще М. В. Ломоносовым. Ее химический состав изучал академик И. Г. Леман в Петербурге в 1766 г.

---

[1] «XXIV съезд Коммунистической партии Советского Союза. Стенографический отчет». М., Политиздат, 1971, стр. 304.

П. С. Паллас, описывая золотые прииски близ Екатеринбурга (ныне Свердловск), упоминает о крокоите, как об особо интересном минерале. Позднее этот минерал изучал Т. Е. Ловиц (см. стр. 127) и другие русские ученые. В конце XVIII в. образцы крокоита попали в минералогические коллекции Западной Европы. Л. Вокелен и Маккварт анализировали его, но не нашли в нем ничего, кроме оксидов свинца, железа и алюминия. Однако в 1797 г. Вокелен вернулся к исследованию минерала, чудесный красный цвет, прозрачность и кристаллическая структура которого вызывали у химиков интерес к его природе. Сначала он допустил наличие в минерале молибдена, но затем убедился в ошибочности этого предположения. Прокипятив тонко измельченный порошок минерала с поташем и осадив карбонат свинца, Л. Вокелен получил раствор, окрашенный в оранжево-желтый цвет. Из этого раствора он выкристаллизовал соль (рубиново-красного цвета), из которой выделил неизвестный металл. Аюи и А. Фуркруа назвали его хромом (от греч. χρωμα — окраска, цвет). Здесь имелось в виду свойство не металла, обладавшего серебристо-белым цветом, а его ярко окрашенных солей.

Почти одновременно хром открыл М. Клапрот. Обрабатывая размолотый в порошок крокоит соляной кислотой, М. Клапрот получил смесь соединений, из которого выделил хлорид свинца. Оставшийся раствор он обработал содой, в результате чего получился зеленоватый гидроксид хрома (III). По традиции, идущей еще от алхимиков, каждый вновь открываемый металл получал очередной номер. М. Клапрот считал хром 21-м вновь открытым металлом. В России в XIX в. его именовали еще хромием.

В земной коре хрома достаточно много — 0,02%. Основной минерал, из которого его получают, — это хромовая шпинель переменного состава с общей формулой $[(Mg, Fe)O \cdot (Cr, Al, Fe)_2O_3)]$. Хромовая руда носит название хромита или хромистого железняка (почти всегда содержит железо). Залежи хромовых руд есть во многих местах. Одно из месторождений находится в Казахстане, в районе Актюбинска, оно открыто в 1936 г. Запасы хромовых руд есть и на Урале (Саранское месторождение), в Закавказье За рубежом хромит добывают в ЮАР, Южной Родезии, в Турции, на Филлипинах и в Греции.

Хромит используется для производства огнеупоров и в химической промышленности. В первом случае хромит перерабатывается на феррохром — один из самых важных ферросплавов (сплавы железа с другими элементами, применяемые для легирования и раскисления стали). Феррохром содержит не менее 60% Cr, необходимого для производства легированных сталей.

Царская Россия почти не производила ферросплавов. Молодой Советской республике приходилось ввозить ферросплавы из-за рубежа. В 1927—1928 гг. началось сооружение первых советских фер-

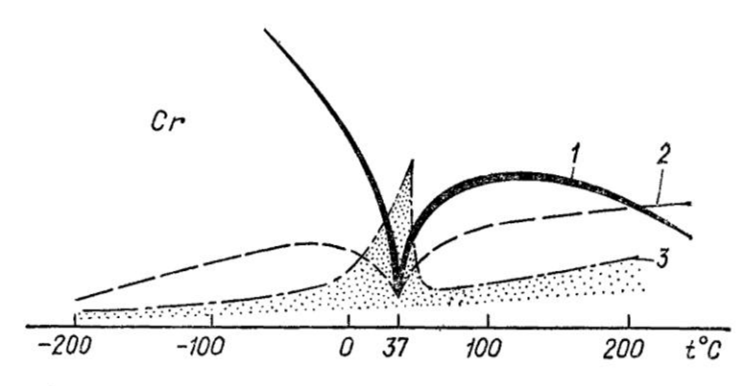


Рис. 46. Аномальные изменения свойств хрома при 37° С:
1 — модуль упругости; 2 — коэффициент линейного расширения; 3 — коэффициент внутреннего трения.

росплавных заводов. В конце 1930 г. была построена первая ферросплавная печь в Челябинске, а в 1931 г. вступил в строй Челябинский завод — первенец ферросплавной промышленности СССР. В 1933 г. были пущены в строй еще два завода — в Запорожье и Зестафони. Это позволило значительно сократить ввоз ферросплавов из-за рубежа. Всего за несколько лет в Советском Союзе было организовано производство множества видов специальных сталей — шарикоподшипниковой, жароупорной, нержавеющей, автотракторной, быстрорежущей. Во все эти стали входит хром.

Завод на базе Актюбинского месторождения хромита был построен позже, в годы Великой Отечественной войны. Первую плавку он дал 20 января 1943 г. Феррохром нового завода шел на изготовление металла для танков и пушек, для нужд фронта. Сейчас Актюбинский ферросплавный завод — предприятие, выпускающее феррохром всех марок.

Хром — твердый, тугоплавкий металл серо-стального цвета. Температура плавления хрома зависит от его чистоты. Многие исследователи пытались ее определить и получили значения от 1513 до 1920 °С. Такие колебания в температуре зависят от содержащихся в хроме примесей. Сейчас считают, что чистый хром плавится при температуре около 1875 °С. Температура кипения 2119 °С. Плотность хрома равна 7,19.

Для многих физических характеристик (электросопротивление, коэффициент линейного расширения, термоэлектродвижущие силы), зависящих от температуры, наблюдается резкое, скачкообразное изменение этих свойств (рис 46) при температуре 37 °С (на кривых зависимости «температура — свойства» наблюдается излом). Объяснить эту аномалию ученые пока не могут.

При обычных температурах хром химически чрезвычайно пассивен. Он почти не окисляется на воздухе даже в присутствии влаги. При нагревании окисляется только с поверхности. В токе кис-

лорода хром сгорает, разбрасывая искры. Хром соединяется при нагревании с галогенами, серой, азотом, углеродом, кремнием, бором и некоторыми металлами. Хром растворяется в водных растворах соляной и серной кислот. Напротив, азотная кислота — концентрированная или разбавленная — и «царская водка» (1 объем HNO_3 и 3 объема HCl) на холоду на хром не действуют. Устойчивость хрома по отношению к этим кислотам объясняется тем, что они переводят металл в состояние пассивности.

В соединениях хром обычно проявляет степень окисления: +2, +3, +6. Среди них наиболее устойчивой является +3. Производные хрома со степенью окисления +2 являются очень сильными восстановителями, окисляются кислородом воздуха. Соединения хрома со степенью окисления +3 имеют зеленую или фиолетовую окраску. Они устойчивы на воздухе. Гидроксид хрома $Cr(OH)_3$ имеет амфотерный характер. Оксид хрома Cr_2O_3 — темно-зеленого цвета, в воде нерастворим. Для его растворения может быть использовано сплавление с гидросульфатами щелочных металлов, щелочами, если плавление ведется в присутствии кислорода. Оксид хрома (III) является конечным продуктом разложения на воздухе большинства соединений хрома. Он используется для алюмотермического получения хрома, как катализатор, полирующий материал, для окраски стекла и керамики и др. Из соединений хрома со степенью окисления +3 следует отметить еще хромокалиевые квасцы $KCr(SO_4)_2 \cdot 12H_2O$, которые применяются для дубления кожи. Отсюда название «хромовые сапоги».

Хрому со степенью окисления +6 соответствует оксид CrO_3 и производные хромовых кислот. Наибольшее практическое значение имеют дихромат калия $K_2Cr_2O_7$ и дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$. Смесь дихромата калия с концентрированной серной кислотой известна как «хромовая смесь», применяется в лабораторной практике для мытья посуды.

В зависимости от назначения хром выпускают в виде металла различной степени чистоты или сплава с железом — феррохрома. Его получают прямым восстановлением хромовой руды. Используют хромовые руды, содержащие не менее 48% оксида хрома (III) Cr_2O_3.

Металлический хром получают восстановлением оксида хрома (III) Cr_2O_3 алюминием или кремнием или электролитическим восстановлением растворов соединений хрома. Для того чтобы получить хром алюмотермическим способом по реакции:

$$Cr_2O_3 + 2Al = Al_2O_3 + 2Cr$$

предварительно получают чистый оксид хрома (III) Cr_2O_3. Для этого тонко измельченный хромит смешивают с содой и добавляют к этой смеси известняк или оксид железа (III). Вся масса обжигается, в результате образуется хромат натрия:

$$2Cr_2O_3 + 4Na_2CO_3 + 3O_2 = 4Na_2CrO_4 + 4CO_2$$

Затем хромат натрия выщелачивают из обожженной массы водой, щелок фильтруют, упаривают и обрабатывают кислотой. В результате получается дихромат натрия $Na_2Cr_2O_7$. Восстановливая его серой или углеродом при нагревании, получают оксид хрома (III):

$$Na_2Cr_2O_7 + 2C = Cr_2O_3 + Na_2CO_3 + CO$$

При алюмотермическом способе предварительно подогретую шихту из оксида хрома (III) Cr_2O_3 и порошка или стружки алюминия с добавками окислителя загружают в тигель, где реакцию вызывают поджиганием смеси пероксида натрия Na_2O_2 и алюминия до тех пор, пока тигель не заполнится хромом и шлаком:

$$Cr_2O_3 + 2Al = 2Cr + Al_2O_3$$

Чистота полученного хрома определяется содержанием примесей в оксиде хрома (III) и в алюминии. Хром, полученный алюмотермически, содержит алюминия и железа десятые доли процента, а кремния, углерода и серы сотые доли процента.

Используется также силикотермический способ получения технически чистого хрома. В этом случае хром из оксида хрома (III) восстанавливается кремнием по реакции:

$$2Cr_2O_3 + 3Si = 3SiO_2 + 4Cr$$

Эта реакция проходит в дуговых печах. Для связывания кремнезема в шихту добавляют известняк. Чистота силикотермического хрома примерно такая же, как и алюмотермического.

Хром высокой степени чистоты (примерно 99,8%) получают электролитически. Он идет главным образом на производство сложных хромовых сплавов.

Металлический хром получают и при хромировании, нанесении хромовых покрытий на поверхность металлических изделий. Оно достигается электролитическим путем или насыщением хромом поверхностных слоев стальных изделий посредством диффузии хром-ионов в эти слои из внешней среды. Хромовые покрытия бывают двух видов: декоративные и твердые. Чаще приходится сталкиваться с декоративными: поверхность часов, дверных ручек и др. При декоративном покрытии слой хрома обычно наносится на подслой меди или никеля, без которого хромовое покрытие постепенно тускнеет. Сталь защищена от коррозии этим подслоем, а тонкий (0,0002—0,0005 *мм*) слой хрома придает изделию нарядный вид.

При твердых покрытиях хром наносится на сталь более толстым слоем (до 0,1 *мм*), но без подслоев. Такие покрытия повышают твердость и износостойкость стали, а также уменьшают коэффициент трения.

Существует диффузионный способ нанесения хромовых покрытий. Этот процесс идет не в гальванических ваннах, а в печах. Стальную деталь помещают в порошок хрома и нагревают. Примерно за 4 *ч* при температуре 1300 °С на поверхности детали образуется обогащенный хромом слой толщиной 0,08 *мм*. Твердость и коррозион-

ная стойкость этого слоя значительно больше, чем твердость стали без хромового покрытия.

Сейчас в качестве носителя хрома применяют его летучие галогениды, например хлорид хрома(II) $CrCl_2$. Горячий газообразный хлорид хрома (II) $CrCl_2$ омывает хромируемое изделие, при этом идет реакция:

$$CrCl_2 + Fe = FeCl_2 + Cr$$

Хром один из важных легирующих элементов, применяемых в черной металлургии. Добавка хрома к обычным сталям (до 5% Cr) улучшает их физические свойства. Хромом легируют инструментальные, штамповальные, шарикоподшипниковые стали и др. В них (кроме шарикоподшипниковых сталей) хром присутствует вместе с марганцем, молибденом, никелем и ванадием. А шарикоподшипниковые содержат лишь хром (около 1,5%) и углерод (около 1%). Последний образует с хромом карбиды исключительной твердости. Их состав Cr_3C, Cr_7C_3, $Cr_{23}C_6$.

Если содержание хрома в стали повысить до 10% и более, повышается стойкость стали к окислению и коррозии, но здесь вступает в силу фактор, который можно назвать углеродным ограничением. Способность углерода связывать большие количества хрома приводит к обеднению стали этим элементом. Поэтому металлурги оказываются перед выбором: хочешь получить коррозионную стойкость стали—одновременно уменьшай в ней содержание углерода и теряй на износостойкости и твердости.

Нержавеющие стали хорошо противостоят коррозии и окислению, сохраняют прочность при высоких температурах. Из листов такой стали сделана скульптурная группа В. И. Мухиной «Рабочий и колхозница», которая установлена у Северного входа на ВДНХ. Нержавеющие стали широко используют в химической и нефтяной промышленности.

Высокохромистые стали (содержащие 25—30% Cr) обладают особой стойкостью к окислению при высоких температурах, поэтому их часто применяют для изготовления деталей нагревательных печей.

В промышленности широко используют сплавы на основе хрома (цвет. рис. V) из-за весьма высокой жаропрочности. Эти сплавы содержат более 50% хрома. Однако эти сплавы чувствительны к поверхностным дефектам: достаточно появиться царапине, микротрещине и изделие разрушается под нагрузкой. У большинства сплавов подобные недостатки устраняются термохимической обработкой, но сплавы на основе хрома такой обработке не поддаются. Кроме того, они хрупки при комнатной температуре, что также ограничивает возможности их применения.

Более ценны сплавы хрома с никелем (в них часто вводятся и другие элементы). Самые распространенные сплавы этой группы — нихромы — содержат до 20% Cr (остальное никель) и применяются для нагревательных элементов. У нихромов большое для металлов



VII. Транспортировка металлического слитка.



VIII. Шаропрокатный стан.

сопротивление, при пропускании тока они сильно нагреваются. Добавка к хромоникелевым сплавам молибдена и кобальта увеличивает их жаропрочность, способность выносить большие нагрузки при 650—900 °С. Из этих сплавов делают, например, лопатки газовых турбин.

Жаропрочностью обладают также хромокобальтовые сплавы, содержащие 25—30% хрома.

Все иллюстрации в печатных изданиях делают с клише — металлических пластинок, на которых этот рисунок (вернее, его зеркальное отражение) выгравирован химическим способом или вручную. До изобретения фотографии клише гравировали только вручную, — это трудоемкая работа, требующая большого мастерства.

Но еще в 1839 г. было сделано открытие: бумага, пропитанная бихроматом калия или натрия, после освещения ярким светом становится вдруг коричневой. Затем выяснилось, что бихроматные покрытия на бумаге после засвечивания не растворяются в воде, а, будучи смоченными, приобретают синеватый оттенок. Этим свойством воспользовались полиграфисты. Нужный рисунок фотографировали на пластинку с коллоидным покрытием, содержащим бихромат. Засвеченные места при промывке не растворялись, а незасвеченные растворялись. На пластинке оставался рисунок, с которого можно печатать.

Сейчас в полиграфии используются другие светочувствительные материалы. Но не стоит забывать, что среди «первопроходцев» фотомеханического метода в полиграфии были соединения хрома.

А. Н. Кривомазов

МОЛИБДЕН И ВОЛЬФРАМ

Скромный упсальский аптекарь Карл Вильгельм Шееле (1742—1786) был одним из наиболее выдающихся химиков XVIII в. (рис 47). Это о нем говорили, что «Шееле не может прикоснуться к какому-либо телу, чтобы не сделать открытие». И действительно, Карл Шееле, избранный в Шведскую Академию наук, когда ему было 32 года, по числу и важности своих открытий стоит гораздо выше многих химиков XVIII в. Его исследования и открытия охватывают всю химию того времени. Из многочисленных органических и неорганических веществ, открытых К. Шееле, мы назовем здесь только кислород (1770 г.), хлор, барий, марганец (1774 г.), молибден (1778 г.) и вольфрам (1781 г.). Удивительную судьбу двух последних элементов, имеющих много общего, мы и постараемся проследить в этой статье.

Сразу отметим, что ни молибден, ни вольфрам не были получены К. Шееле в чистом виде. Он только доказал наличие новых элемен-



Рис. 47. Бронзовый памятник К. Шееле в Кёпинге (Швеция).

тов в двух различных минералах. Так, растворяя мягкие, жирные на ощупь чешуйки молибденита — свинцово-серого с красноватым оттенком минерала — в различных кислотах, К. Шееле убедился, что при растворении чешуек в концентрированной азотной кислоте на дно сосуда выпадает белый осадок (MoO_3). Ученый назвал этот осадок «особой белой землей» и показал, что он обладает свойствами кислотного оксида.

Вскоре был получен карбид молибдена, а в 1817 г. шведский химик и минералог Йенс Якоб Берцелиус (1779—1848) получил чистый молибден и дал этому элементу название.

Сходным образом произошло и открытие вольфрама. В своих экспериментах с тунгстеном (от швед. «тунгстен» — тяжелый камень) К. Шееле в 1781 г. получил новое неорганическое соединение— «тунгстеновую кислоту» — оксид вольфрама (VI)—WO_3. В честь Шееле минерал тунгстен (вторая по значению после вольфрамита вольфрамовая руда) был назван шеелитом. И сейчас в Швеции, США, Англии и других странах вольфрам называется тунгстеном. Впервые новый элемент был получен в металлическом виде в 1783 г. испанскими химиками братьями д'Элуяр, которые и назвали его вольфрамом.

Минерал вольфрамит был известен еще средневековому немецкому ученому и врачу Георгию Агриколе (1494—1555), который, глубоко изучив минералогию, горнорудное дело и металлургию, написал трактат «12 книг о металлах». В этом сочинении Г. Агрикола назвал вольфрамит «волчьей пеной», потому что вольфрамит, постоянно сопровождая оловянные руды, сильно препятствовал выплавке олова, переводя его в пену шлаков. По выражению немецкого ученого, вольфрамит «пожирает олово, как волк овцу!»

Почти сто лет после открытия молибден и вольфрам не находили промышленного применения, и только во второй половине XIX в. стали проводиться опыты по выяснению влияния добавок молибдена и вольфрама на свойства стали. В настоящее время свыше 80% этих металлов идет на выплавку высококачественных сталей. Годовое производство молибдена и вольфрама в мире нельзя назвать высоким: W — 30 тыс. *т*, Mo — 25 тыс. *т*. Добыча

обоих металлов характеризуется резкими подъемами в период первой и особенно второй мировой войны с последующими столь же крутыми спадами. Но и в мирное время во всех развитых странах наблюдается общая тенденция — неуклонный рост производства и потребления вольфрама и молибдена.

В VI группе периодической системы Д. И. Менделеева молибден занимает клетку № 42, вольфрам — клетку № 74. По своим свойствам эти элементы очень близки. Это металлы светло-серого цвета, атомная масса молибдена равна 95,94, а вольфрама — 183,85 Температура плавления вольфрама 3410°C; у молибдена это значение ниже — 2620° С. Вольфрам — самый тугоплавкий из всех простых веществ, за исключением углерода. Оба металла хорошо поддаются механической обработке, при обыкновенных условиях устойчивы к действию влаги и воздуха. С повышением температуры растет способность металлов к окислению. Причем, по сравнению с вольфрамом, молибден начинает окисляться при более низких температурах. Уже при температуре около 500°C молибден целиком превращается в оксид. Окисление вольфрама начинается при температуре выше 400°C. В соединениях эти элементы могут проявлять степень окисления +2, +3, +4, +5, +6. Соединения молибдена и вольфрама с высшими их степенями окисления обладают кислотными свойствами, а с низшими — основными Наиболее устойчивые и характерные соединения образуют эти элементы со степенью окисления +6.

Сейчас известны свойства 21 изотопа молибдена, но лишь 7 из них встречаются в природе — 92 (15,5%), 94(9,04%), 95(15,72%), 96(16,53%), 97(9,46%), 98(23,78%) и 100(9,63%). Остальные изотопы молибдена получены искусственно в различных лабораториях мира. Получено искусственно 19 изотопов вольфрама, а 5 природных стабильных изотопов составляют природный вольфрам — 180 (0,135%), 182(26,41%), 183(14,4%), 184(30,64%) и 186(28,41%).

В природе сравнительно много молибдена и вольфрама: свыше 0,001% атомов земной коры приходится на их долю. Месторождения молибденовых и вольфрамовых соединений встречаются во многих местах земного шара — в США, Чили, Мексике, Норвегии, Австралии, Африке, СССР.

Среди имеющих промышленное значение минералов молибдена и вольфрама можно назвать молибденит $MoS_2 \cdot nH_2O$, повеллит $CaMoO_4$, молибдит $Fe_2(MoO_4)_3$, вольфенит $PbMoO_4$, вольфрамит $(Mn, Fe)WO_4$ и шеелит $CaWO_4$. Основными минералами являются молибденит и вольфрамит.

Промышленная добыча молибденовых руд началась в 1880-х годах. Лишь две державы — Австралия и Норвегия — разрабатывали молибденовые рудники до первой мировой войны. Резко возросшая в военные годы потребность в молибдене для выплавки высококачественных сталей привела к включению других стран в число стран—поставщиков молибдена. В наше время свыше 90% всей добычи молибденовых руд идет на нужды черной металлургии.

Содержание молибдена в молибдените достигает 60%. Поэтому молибденит можно сразу пускать на химическую переработку в чистый порошкообразный молибден. С вольфрамом дело обстоит сложнее. Содержание вольфрама в вольфрамите — наиболее важной вольфрамовой руды — редко превышает 2% WO_3, следовательно, эту руду нужно сначала обогатить. После получения концентрата, содержащего 50—60% WO_3, его перерабатывают в металлический вольфрам, для чего с помощью химических методов из концентрата выделяют чистую вольфрамовую кислоту или ее соли. Далее следует процесс восстановления WO_3 до металлического порошка. Затем превращают этот порошок в компактный металл.

Почему же оба металла получают сначала в виде порошка? Это объясняется их высокой температурой плавления. При такой температуре никакая футеровка не выдерживает. Поэтому для получения компактного металла используют способ, предложенный в 1910 г. Джеймсом Куллиджем. Этот метод носит название порошковой металлургии. Полученный металлический порошок смешивают с раствором глицерина в спирте. Из этой массы на автоматических линиях прессуют брикеты, которые затем подают в печь для спекания.

Спекание молибденовых брикетов длится 2—3 *ч* при температуре 1100—1200°С. Затем через обугленные брикеты пропускают ток низкого напряжения. Брикеты сильно разогреваются и в результате молибденовые или вольфрамовые включения быстро расплавляются и свариваются, образуя компактную монолитную массу металла высокой чистоты.

Если для вольфрама такой процесс обязателен, то большая часть молибденовой руды минует порошковую металлургию и идет на выплавку ферромолибдена. Это высокопроцентный сплав молибдена с железом, который в определенных количествах добавляют в плавку для получения высококачественных сталей.

Где же еще находят применение молибден и вольфрам?

Прежде всего, оба металла входят в состав красителей. Много раньше для окраски наиболее ценных изделий использовали замечательную по плотности и яркости вольфрамовую оранжевую краску.

Древние индусы для росписи храмов применяли синие и бурые краски, в состав которых входили молибденовые соли.

Позже из сульфида молибдена стали делать карандаши, которые оставляли на бумаге серые линии, а на фарфоре — серые с зеленоватым оттенком. В наше время соединения вольфрама и молибдена находят широкое применение в лакокрасочной и текстильной промышленности. Так, цветные лаки синих тонов, в состав которых входят соли обоих металлов, довольно устойчивы к действию света и атмосферным изменениям. К сожалению, с течением времени они теряют свою прочность. Те лаки, в состав которых входят вольфрамовые соединения, блекнут и выгорают на свету — если вольфрам в них содержится в избытке. Наоборот, при избытке молибдена ла-

ки со временем темнеют. Сейчас молибденовые соли входят не только в синий, но и в черный, коричневый, желтый и красный красители. Различные оттенки создаются добавкой небольших количеств ионов меди, железа, никеля, кобальта и др. В полиграфической промышленности художники-оформители любят и ценят «молибден оранжевый» — блестящую оранжевую краску, устойчивую на свету и при нагревании.

Добавляя незначительные количества молибденита к гончарной глине, окрашивают керамические изделия при обжиге в желтый и красный цвет. В небесно-голубой цвет можно окрасить фарфоровый сосуд с помощью молибдата натрия, а молибдатом аммония — в песочно-желтый. В последнее время молибденовые красители широко применяют при окраске пластмасс.

Одной из лучших смазок для трущихся при высоких температурах деталей служит минерал молибденит. Другие соединения молибдена являются отличными катализаторами при переработке нефти. Агрохимики для быстрого и точного определения содержания фосфора в удобрениях используют раствор бесцветного молибдата аммония, содержащий нитрат аммония и азотную кислоту («молибденовая жидкость»). Этот реактив дает с кислыми солями, содержащими анион PO_4^{3-}, желтый осадок фосфододекамолибдата аммония $(NH_4)_3H[P(Mo_2O_7)_6]$. Также растворы молибдата аммония применяют для обработки шелковых и бумажных тканей, чтобы увеличить срок их службы.

С начала XX в., после открытия способа получения компактного ковкого вольфрама, этот металл в чистом виде стали применять в промышленности. Еще в 1890 г. русский изобретатель А. Н. Лодыгин получил патент на электрическую лампу с нитью накаливания из вольфрама, молибдена и др. Однако промышленное производство электроламп с вольфрамовыми нитями началось лишь после удачных попыток американского изобретателя Томаса Альва Эдисона ввести электрическое освещение на городских улицах. Оказалось, что вольфрам просто незаменим при производстве электроламп вследствие его высокой температуры плавления.

В электронных лампах, например телевизионных, покрытые платиной вольфрамовые сетки служат для регулирования потока электронов. А аноды электронных ламп изготавливают из сплава молибдена с цирконием. Но и просто молибден оказался хорошим материалом для анодов радиоламп: его можно прокатать в тонкие листы толщиной 0,1—0,2 *мм*, которые выдерживают сильный нагрев.

Электроды из молибдена и вольфрама используют для получения плазмы (см. статью «Светящаяся струя»). Из металлического молибдена также делают антикатоды рентгеновских трубок и спирали мощных электронагревательных печей. Сплавы молибдена с вольфрамом обладают такими же свойствами теплового расширения, какими обладает драгоценный металл платина, поэтому часто ими заменяют платину в приборах.

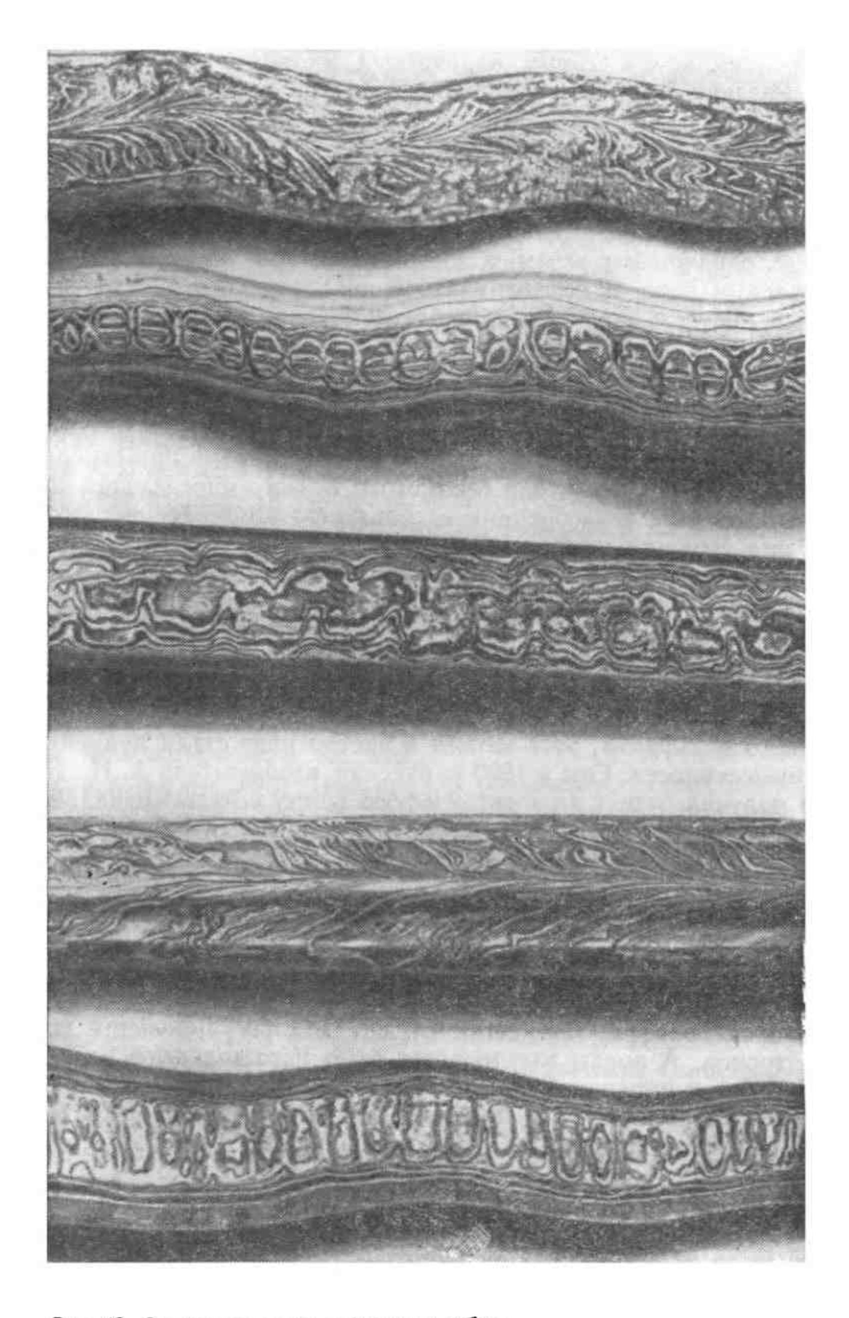


Рис. 48. Структура стали старинных сабель.

Наибольшее применение оба металла нашли в сталелитейной промышленности. Оба они входят в качестве легирующих компонентов в наиболее ценные сорта сталей (цвет. рис. IV, V).

В 1886 г. на Путиловском заводе в Петербурге было установлено, что добавка к стали молибдена вызывает повышение ее вязкости и твердости, тогда как обычное увеличение твердости с помощью добавок углерода влекло за собой повышение хрупкости стали. Молибденовые добавки позволили разгадать секрет старинных клинков, их удивительную остроту (рис. 48). Ведь до открытия на Путиловском заводе металлургам различных стран не удавалось изготовить сталь такой прочности, чтобы острие выкованных из нее клинков не тупилось, как не тупилось оно у легендарных старинных сабель. Рецепт же изготовления стали этих сабель был со временем утерян. Их лезвия были столь остры, что ими можно было рассечь в воздухе тончайшие шелковые платки.

Отличным конструкционным материалом является вольфрамовая бронза — сплав 95,39% меди, 3,04% олова и 1,57% вольфрама. Она отличается значительной ковкостью и прочностью

В наше время стремительно ускоряющегося металлообрабатывающего производства серьезным препятствием для дальнейшего развития этого процесса становится низкая термостойкость токарных резцов и других рабочих инструментов. И тут на помощь инженерам пришли прекрасные термостойкие сплавы, в состав которых входят молибден и вольфрам. Конструкторы обнаружили: если в острие резца добавить карбид вольфрама, то это позволит создать для токарного станка такой резец, что при обработке деталей на огромных скоростях он будет нагреваться до красного каления, совершенно не деформируясь.

Сейчас в металлообрабатывающей промышленности широко применяют такие сверхтвердые сплавы, как победит, стеллит, «ВК» и др. Эти сплавы большей частью состоят из 78—88% вольфрама, 6—15% кобальта и 5—6% углерода. Какую же роль выполняет здесь каждый из них? Вольфрам обеспечивает твердость и термостойкость, углерод — повышенную термостойкость (ведь углерод — самый тугоплавкий элемент), кобальт же выполняет функцию своеобразного «цемента». Такие сплавы изготовляют путем спекания смеси карбидов — соединений углерода с металлами (например, карбид вольфрама — W_2C).

Сверхтвердые сплавы не теряют своей прочности даже при нагревании до 1000°С. Эти сплавы нашли свое применение также в коронках для бурения нефтяных и газовых скважин, где они заменяют дорогостоящие алмазы.

В черной металлургии для получения мелкокристаллического чугуна с повышенной прочностью и износоустойчивостью применяют незначительные добавки молибдена. Установлено, что всего лишь 0,3% молибдена увеличивают твердость стали в такой же степени, как и 1% вольфрама, но молибден к тому же дешевле вольфрама.

В сочетании с хромом, никелем, кобальтом и другими легирующими добавками молибден и вольфрам улучшают свойства стали, придавая ей различные полезные качества. Так, трубы из хромомолибденовой стали хорошо протягиваются и свариваются. При этом качество стали в тонких сечениях при сварке не ухудшается вследствие отпуска, а, наоборот, происходит закалка стали на воздухе. Содержание молибдена в этой стали незначительно: 0,15—0,30%. Введение молибдена в состав сталей, особенно с хромом или вольфрамом, повышает твердость и химическую устойчивость сталей.

Чистый вольфрам очень тверд и легко режет стекло, но если вольфрам сплавить с молибденом, то такой сплав обрабатывается гораздо легче. Кроме того, заметно повышается, в сравнении с чистым вольфрамом, его жаропрочность и электросопротивление. Сплавы вольфрама с 20—50% молибдена применяют в электровакуумных приборах для изготовления нагревателей, экранов и др. Сплав рения и вольфрама обладает исключительной низкотемпературной пластичностью. Максимальной пластичностью обладают вольфрамовые сплавы с 20—28% рения. Высокая пластичность, жаропрочность и большая электродвижущая сила, развиваемая термопарой из вольфрама и сплава вольфрама с рением, обеспечили достаточно широкое применение вольфраморениевых сплавов в электровакуумных приборах.

Существуют термопарные материалы, предназначенные для работы вплоть до 2500°С — и это несмотря на высокую дефицитность и дороговизну рения!

Для получения комплекса свойств вольфрамовые сплавы легируют, кроме рения и молибдена, медью, серебром, никелем и другими металлами, а также их соединениями, например, оксидом тория ThO_2, карбидом тантала TaC и др. Введение этих добавок повышает пластичность, жаропрочность сплава.

Для изготовления некоторых термостойких деталей двигателей ракет и самолетов, а также в некоторых электровакуумных приборах применяют вольфрамовые сплавы с добавлением 0,5% — 2% ThO_2 и 0,3—0,5% TaC. Сплавы вольфрама с медью или серебром обладают высокой твердостью, жаропрочностью, износостойкостью, высоким сопротивлением электроэрозии (все эти качества свойственны вольфраму), а также хорошей электро- и теплопроводностью. Такие сплавы незаменимы в производстве контактов мощных электродвигателей, турбин и переключающих устройств.

В атомной промышленности большое внимание уделяют защите человека от ядерных излучений. Эффективность защитного экрана тем выше, чем больше плотность его материала. Плотность свинца, из которого часто делают защитные экраны, равна 11,34 *г/см³*, плотность вольфрамовых сплавов достигает 18 *г/см³*. Эти сплавы, получившие название «плотные», изготавливают путем спекания спрессованных заготовок, в состав которых входит 85—95% вольфрама, 3—10% никеля, 2—5% меди. Благодаря высокой плотности эти сплавы нашли применение и в других областях современной науки

и техники: из них изготавливают противовесы для самолетов, роторы для гироскопов и другие детали.

Химическая устойчивость металлического вольфрама позволяет применять его в некоторых типах современных атомных реакторов, в которых в качестве теплоносителя используют расплавленные щелочные металлы.

Нити накаливания обычных электрических ламп делают из вольфрама, очень тугоплавкого и дающего наибольшую светоотдачу, а нитедержатели, на которых подвешены вольфрамовые нити, изготавливают из молибдена. Выбор молибдена обусловлен его ничтожно малым коэффициентом теплового расширения; при нагреве от 25 до 500°С размеры молибденовой детали увеличиваются всего лишь на 0,0000055 первоначальной величины. В современных радиолампах пальчиковой серии нижние токосъемники делаются из молибденовых прутков, впаянных в специальное стекло. Оно имеет одинаковый с молибденом коэффициент теплового расширения, поэтому это стекло носит название молибденового.

Военное значение молибденовых и вольфрамовых сталей стало очевидно уже в первую мировую войну. Снаряды немецкой артиллерии легко пробивали броню (75 *мм*) тяжелых англо-французских танков. Но когда эта твердая, но хрупкая броня из марганцевой стали была заменена стальной броней, в состав которой входило лишь 1,5—2% молибдена, то те же снаряды немецких орудий стали бессильны перед броневым листом всего лишь в 25 *мм*. Молибденовая броня защищала в войну корабли и укрепления. Из хромомолибденовых и никельмолибденовых сталей изготовляли орудийные стволы, отличающиеся высоким пределом упругости и в то же время поддающиеся токарной обработке с высокой степенью точности. Из хромомолибденовых сталей делали бронебойные снаряды, судовые валы, винтовочные стволы и др. Из этих же сталей изготовляют крупные шариковые и роликовые подшипники для тяжелых и сверхтяжелых моторов, а когда размеры самолетов стали увеличиваться и потребовался легкий, но прочный силовой каркас, то эти каркасы стали делать не из углеродистой, а из хромомолибденовой стали.

С помощью молибдена ученые получили элемент № 43, давно уже «вымерший» на Земле. Для этого молибденовую пластинку облучили нейтронами, и после химического отделения продуктов ядерной реакции получили атомы элемента № 43. Новый элемент, синтезированный итальянскими учеными Э. Сегре и К. Перье, получил название «технеций», от греческого слова «техникос» — искусственный.

Но не только в технике играют важную роль молибден и вольфрам. От их присутствия в почве зависит урожайность многих сельскохозяйственных культур. Молибден необходим для жизни и нормального развития как растительных, так и животных организмов. Молибден участвует в фиксации молекулярного азота свободноживущими почвенными микроорганизмами и клубеньковыми

бактериями. Велико влияние молибдена на биосинтез нуклеиновых кислот и белков. Важную роль играет молибден в процессах восстановления нитратов, нитритов и гидроксиламина до аммиака и в биосинтезе аминокислот. Кроме того, молибден способствует усвоению растениями кальция и превращению фосфора в фосфоросодержащие органические соединения. При отсутствии молибдена растения теряют способность усваивать азот нитратов, заболевают и гибнут. Подобные заболевания неоднократно наблюдались в Калифорнии, Новой Зеландии, Тасмании, где почвы бедны молибденом.

При избыточном поступлении молибдена в организм животных, он начинает замещать в костях фосфор. Это ведет к нарушениям в развитии скелета, что особенно опасно для молодых животных.

Велико значение молибдена и вольфрама в науке и технике. Их можно образно назвать «неутомимыми тружениками».

А. С. Федоров

ПРОМЕТЕИ

ОДИН ИЗ ФУНДАМЕНТОВ ЦИВИЛИЗАЦИИ

В греческой мифологии существует легенда о Прометее, сказочном боге огня, смелом борце за счастье человечества, научившем людей разным ремеслам и многим другим полезным вещам. Прометеями наших дней можно назвать металлургов, мужественных людей, умеющих использовать огонь для получения высококачественных металлов и сплавов, прежде всего чугуна и стали, которые В. И. Ленин удивительно точно и образно назвал одним из фундаментов цивилизации.

Металлы являются верными друзьями и надежными помощниками человека. Современную жизнь без них невозможно даже представить. Тысячи лет назад люди научились добывать металлы из природных соединений и использовать их. Три четверти менделеевской таблицы химических элементов, из которых построено все существующее во Вселенной, составляют металлы. Десятки из них широко применяются в технике и в быту. Остальные с каждым годом все глубже внедряются в практику Еще большее распространение получили сплавы, состоящие из нескольких металлов и неметаллических элементов. Как правило, такие сплавы обладают свойствами, превосходящими свойства чистых металлов. Одни сплавы отличаются высокой твердостью, способностью выдерживать огромные давления или успешно противостоять действию очень высоких температур — в тысячу и более градусов. Другие, наоборот, очень пластичны, хорошо куются и штампуются, третьи плавятся даже в горячей воде. Есть металлические сплавы, которые от-

личаются высокой прочностью и небольшой плотностью, — они широко используются в авиационной промышленности. В современном химическом производстве применяются кислотоупорные и другие сплавы, стойкие к действию различных агрессивных веществ. Но наибольшее распространение получили сейчас так называемые «черные металлы» — чугун и сталь. В их основе лежит железо. Эти сплавы не только высоки по качеству, но и относительно дешевы. Поэтому в общем производстве металлов львиную долю составляют черные металлы.

Чугун и сталь — универсальные материалы. Изменяя их химический состав, вводя небольшие добавки других металлов, можно получить сплавы почти с любыми наперед заданными свойствами — сверхтвердые, жаростойкие, не ржавеющие даже под действием самых сильных кислот и т. д.

В последние десятилетия у металлов появился серьезный «конкурент» в виде ряда продуктов современной химии — пластмасс, синтетических волокон, изделий из керамики, каучука, разных видов стекла. Ежегодное мировое производство одних только пластмасс измеряется сейчас миллионами тонн. Однако выплавка черных и цветных металлов растет не менее быстрыми темпами. Ежегодный выпуск стали, например, столетие тому назад составлял во всем мире примерно 3 млн. *т*, в наше время он приблизился уже к 500 млн. *т*, а к концу XX в. по подсчетам экономистов, достигнет, по-видимому, 3 млрд. *т*.

Большой путь прошла отечественная металлургия. Это был путь напряженного труда и неутомимых исканий ученых-металлургов, инженеров, техников и рабочих. Труды русских ученых-металлургов явились достойным вкладом как в науку, так и в практику металлургического производства.

У истоков отечественной науки стоит великий русский ученый М. В. Ломоносов. Ему принадлежит первый в России учебник горнозаводского дела — «Первые основания металлургии, или рудных дел», опубликованный более 200 лет назад. Несколько поколений русских инженеров воспитывалось на этом классическом труде. Среди них был и выдающийся металлург первой половины XIX в. П. П. Аносов. Он заложил основы учения о стали, разработал научные принципы получения высококачественного металла, впервые использовал микроскоп для исследования внутреннего строения стали.

Труды П. П. Аносова были продолжены Д. К. Черновым, с именем которого связана целая эпоха в развитии металлургии Он явился основоположником металлографии — науки о строении металлов и сплавов. Научные открытия, сделанные Д. К. Черновым, легли в основу важнейших процессов получения и обработки металлов — производства чугуна и стали, ковки и прокатки, отливки и термической обработки стальных изделий. Классическое наследие Д. К. Чернова развивалось его учениками и последователями — А. А. Байковым, Н. С. Курнаковым и другими.

Научные труды академиков А. А. Байкова и Н. С. Курнакова во многом определили развитие теоретической металлургии, металлографии, металловедения, технологии производства огнеупорных материалов.

Параллельно развивалась инженерная и научная деятельность старейшего русского и советского металлурга академика М. А. Павлова. Ему принадлежат крупные усовершенствования в доменном производстве. По его проектам строились мощные доменные печи, внедрялись в металлургию новые технологические процессы, в том числе кислородное дутье.

Огромный вклад в металлургическую практику внес М. К. Курако, создавший великолепную школу русских инженеров-доменщиков. М. К. Курако многое сделал для совершенствования доменных печей, для постижения всех тайн их работы.

Учеником М. К. Курако называл себя академик И. П. Бардин, крупный организатор металлургической промышленности, замечательный ученый, который работал над совершенствованием техники и технологии производства чугуна и стали.

Труды этих неутомимых искателей, основоположников науки о металле, в наше время успешно развиваются новым поколением старейшей отечественной научной школы — советскими металлургами: учеными, инженерами, передовыми рабочими-новаторами. Их усилиями советская металлургия превратилась в передовую отрасль промышленности, которая по технической оснащенности и по ряду важнейших технико-экономических показателей превзошла металлургию Западной Европы и США.

У ИСТОКОВ НАУКИ О МЕТАЛЛАХ

Производство железа на территории нашей страны было известно еще в доисторические времена. Археологические раскопки древних поселений в центральной части СССР, на Урале, Украине, в Белоруссии, Закавказье и ряде других районов показывают, что наши далекие предки уже 2,5—3 тысячелетия назад умели получать железо из руд и изготовлять из него оружие, орудия труда и предметы домашнего обихода. Древние и средневековые мастера хорошо знали способы получения и обработки железа, передаваемые из поколения в поколение.

В результате увеличения производства металлов и повышения требований к качеству уже в первой половине XVIII в. начали складываться предпосылки для разработки научных основ металлургии. Многие представители науки того времени, прежде всего физики и химики, занялись исследованием свойств металла в зависимости от его химического состава, методов получения и характера обработки.

Зачинателем науки о металлах на Руси по праву считается Михаил Васильевич Ломоносов (1711—1765).

Это был замечательный ученый, один из образованнейших людей своего времени, человек большого, многогранного таланта. Разносторонняя научная и общественная деятельность М. В. Ломоносова была необыкновенно плодотворной.

Самые тесные узы связывали ее с жизненными потребностями огромной страны, уверенно становившейся в то время на путь промышленного и культурного развития. Трудно назвать хотя бы одну отрасль современной ему науки и культуры, в которую он не внес бы огромный вклад, не двинул бы ее вперед.

Великий русский ученый открыл и объяснил важнейшие законы, положенные в основу не только наук естественных, но и технических в том числе металлургии и горного дела.



Рис. 49. Титульный лист книги М. В. Ломоносова «Первые основания металлургии».

М. В. Ломоносов впервые создал стройную, подлинно научную теорию металлургического производства, сыгравшую огромную роль в развитии горнозаводской промышленности. Наиболее значительным трудом М. В. Ломоносова по горному делу и металлургии является его замечательная книга «Первые основания металлургии, или рудных дел», написанная в 1742 г. и опубликованная впервые в 1763 г. (рис. 49). Книга завершается двумя приложениями «О вольном движении воздуха, в рудниках примеченном» и «О слоях земных», разработанными и написанными значительно позже основного текста.

Книга М. В. Ломоносова поистине энциклопедична. В отличие от издававшихся заграничных пособий по горнозаводскому делу, носивших описательный характер, труд русского ученого содержит большой научный и обобщенный практический материал. Написанная доходчивым и точным языком книга явилась не только исследованием, но и учебным пособием для отечественных металлургов; на ней воспитывались многие поколения горняков и металлургов. Она и теперь, спустя два столетия после ее выхода, поражает своей систематичностью, глубиной научного содержания, правильностью и смелостью теоретических обобщений и практических рекомендаций.

«Первые основания металлургии, или рудных дел» разделены автором на пять частей, следующих одна за другой в строгой логической последовательности. В предисловии М. В. Ломоносов четко определяет задачи металлургии, отделяя их от задач последующей обработки металлов методами ковки или другими способами, применявшимися на «железных» заводах. «Металлургии должность тут кончится, — пишет ученый, — когда она поставит чистые металлы или полуметаллы, в дело годные»[1].

Первая часть книги посвящена описанию свойств металлов и различных минералов, находящихся в земле. Прежде всего дается определение самого понятия «металл». Металлом, по М. В. Ломоносову, «называется светлое тело, которое ковать можно»[2]. Далее металлы разделяются на «высокие» (т. е. благородные) — золото и серебро и на «простые» — медь, олово, железо, свинец. Первые «одним огнем без помощи других материй в пепел сожечь не можно, а, напротив того, простые чрез едину оного силу в пепел обращаются»[3]. М В. Ломоносов подробно характеризует свойства каждого из этих металлов (их плотность, ковкость, твердость и вязкость, цвет, окисляемость и др.), распространенность в природе и использование на практике. Особенно подробно он останавливается на свойствах железа, подчеркивая, что это наиболее дешевый и весьма распространенный в природе металл, хотя в отличие от других и не встречающийся в «самородном» виде. Ученый применяет и понятие «сталь». Он пишет о железе: «В рассуждении упругости уступают ему все металлы, которая ежели будет в нем превосходительна и с великою жестокостью совокуплена, то называется такое железо сталью»[4].

Вторая часть «Первых оснований металлургии» целиком посвящена рудным месторождениям и их поискам. В ней приводится много полезных сведений для ведения геологоразведочных работ. В третьей части описываются методы разработки руды, копания рудников и применяемые в то время технические средства для отбойки руды, подъема ее из шахты, для откачки воды и проветривания шахт. Большое внимание уделяется охране труда горняков, начиная от описания правильной организации подземных работ и мер по их безопасности и кончая характеристикой оградительных сооружений, одежды рабочих и страстным протестом против применения на горнозаводских предприятиях детского труда.

М В. Ломоносов подчеркивает роль «пробирного искусства», т. е. производства анализов исходного сырья (руды) и конечных продуктов металлургического производства. Им описываются пробирные печи, лабораторная посуда, инструменты, способы приготовления химических реактивов и ссуществления химических ана-

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. 5. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 393.

[2] Там же, стр. 403.

[3] Там же, стр. 403.

[4] Там же, стр. 409.

лизов и механических испытаний различных руд и выплавленных из них металлов.

Заключительная, пятая, часть посвящена основным процессам извлечения железа и цветных металлов из руды. В книге говорится о подготовке руд к плавке — их измельчении, промывке и обжиге, т. е. обо всем том, что теперь называется обогащением исходных материалов.

В пятой части речь идет о плавильных печах и процессах, в них происходящих. Как и во всей книге, М. В. Ломоносов дает важные практические рекомендации. При использовании новых сортов руды он, например, советует начинать с экспериментальных плавок: «Искусные плавильщики сперва сысканную руду разными образы с разными материями через плавление пробуют, и который способ больше металла подаст без излишней траты, тот и употребляют»[1].

Рассказав о различных способах отделения золота и серебра, о процессах переплавки медных, свинцовых и оловянных руд, М. В. Ломоносов подробно описывает выплавку чугуна и железа. Он приводит конструкцию доменной печи и агрегатов для переработки чугуна в железо, останавливается на характере происходящих в них процессов и на методах плавки. Книга М. В. Ломоносова хорошо иллюстрирована многочисленными схемами и чертежами, облегчающими изучение описанных в ней процессов и механических приспособлений.

Великому русскому ученому выпала честь создать основы современной науки о металлах. Идеи, заложенные в его классических трудах, в течение многих десятилетий развивались отечественными учеными и инженерами. Его работы в области горного дела и металлургии были вызваны к жизни потребностями быстро развивающейся русской промышленности, и они хорошо послужили нашему отечеству и мировой науке.

ТАЙНА БУЛАТА

Наступил XIX век. Быстро развивающийся капитализм требовал создания новой, более совершенной техники. В промышленности и на транспорте все шире использовалась энергия пара. Появился новый, значительно более универсальный вид энергии — электричество. Росло производство машин. Важные перемены назревали также в области производства металлов. Русские металлурги, подобно их зарубежным коллегам, неустанно работали над повышением производительности металлургических печей и улучшением качества металлов.

Выдающимся русским металлургом первой половины XIX в. был Павел Петрович Аносов (1797—1851). Его научная и инженер-

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. 5. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 500.



Павел Петрович Аносов (1797—1851).

ная деятельность протекала на Южном Урале, на прославленном Златоустовском заводе, одном из старейших предприятий России. П. П. Аносову принадлежат многие важные открытия в производстве и обработке стали и других металлов. Остановимся только на некоторых из них.

П. П. Аносов разработал новые способы получения литой стали. Как известно, железо, используемое в промышленности и быту, отличается от стали тем, что содержит значительно меньше углерода. Если говорить точно, в практике никогда не употреблялось чистое железо. Железом обычно называли мягкую сталь, содержавшую мало углерода и других химических элементов. До П. П. Аносова при получении стали на всех металлургических заводах мира куски железа предварительно цементировали, т. е. их поверхность насыщали углеродом, лишь после этого их сплавляли в огнеупорных сосудах — тиглях. Такой двойной процесс был дорогим и длительным. П. П. Аносов предложил новый метод получения стали, очень важный для дальнейшего развития металлургии. Он объединил процессы науглероживания и плавления металла. Одновременно ученый сделал и другое замечательное открытие, также имеющее огромное значение для теории и практики металлургии. Он практически доказал, что для науглероживания железа вовсе не обязательно непосредственное соприкосновение металла и угля. Печные газы, содержащие большое количество оксида углерода (IV), оказывается, могут нисколько не хуже, а даже лучше науглеродить поверхность железного изделия.

Так более 100 лет назад в нашей стране впервые была применена газовая цементация металла — процесс, нашедший сейчас самое широкое применение на металлургических и особенно машиностроительных заводах.

В 30-х годах прошлого столетия П. П. Аносов осуществил целую серию блестяще задуманных и прекрасно исполненных экспериментов получения стали путем сплавления железа, чугуна и различных добавок — флюсов. Эти труды П. П. Аносова легли в основу повсеместно применяемых ныне способов выплавки стали. Он первым, на три десятилетия раньше Пьера Мартена, положил начало методу получения стали путем переплавки чугуна и окисления его примесей. Большое значение для развития науки о металле

и практики производства высококачественных сталей имели работы П. П. Аносова по выплавке так называемой булатной стали, из которой можно отковывать чудесные сабли, острые, как бритва, и гибкие, как тонкая ветка ивы.

Много столетий назад в Индии процветало искусство изготовления из стали мечей и кинжалов особой твердости с тонким узором. С течением времени рецепты приготовления такой булатной стали были забыты. Непроницаемая завеса времени, казалось, навсегда скрыла от нас мастерство древних и средневековых металлургов. Разгадать секрет производства булатов, объяснить чудесные свойства старинных узорчатых дамасских клинков пыталось не одно поколение ученых XVIII и XIX вв. Безуспешно занимался этой проблемой и знаменитый английский физик М. Фарадей.

П. П. Аносову первому удалось открыть тайну булата. Добиваясь, как он сам говорил, «достижения совершенства в стали», ученый в течение более чем десяти лет осуществил тысячи экспериментов, исследуя влияние на сталь кремния, марганца, хрома, углерода, алюминия, титана, золота, платины, а также многих других добавок.

Многочисленные опыты П. П. Аносова увенчались полным успехом. Он получил сталь, не уступающую по качеству прославленной дамасской. Это был замечательный металл, сочетающий изумительную твердость, невиданную ранее упругость и вместе с тем вязкость внутренних слоев, предохраняющую изделие от поломок. Россия стала второй родиной булатной стали. Прославленные златоустовские мастера вскоре научились отковывать из нее прекрасные сабли и кинжалы, которыми можно было рассечь даже многие металлы; они могли сгибаться в кольцо и вновь разгибаться в безукоризненно прямую линию.

Открытие П. П. Аносова не было похоже на рецепты средневековых мастеров, созданные в результате многовековой практики. Он научно обосновал влияние химического состава, структуры сплава и характера его обработки на свойства металла. Его выводы легли в основу учения о качественных сталях.

Результаты упомянутых опытов были обобщены ученым в классическом труде «О булатах», вышедшем в 1841 г. На титульном листе книги — подзаголовок-аннотация «Описание опытов, предпринятых для получения булатов: понятие, приобретенное из сих опытов; о различии булатов от стали и открытие самих способов приготовления их».

В книге «О булатах» П. П. Аносов неоднократно упоминает о том, что еще в 1831 г. он применял микроскоп для исследования внутреннего строения стальных сплавов. Он пишет: «...узоры ее (булатной стали — *А. Ф.*) столь мелки, что без помощи микроскопа с трудом распознаваемы быть могут». И в других местах: «...узоры едва приметны в микроскоп», «мелкие узоры едва видны в микроскоп» и т. д. Труды П. П. Аносова с бесспорной очевидностью доказывают, что именно он, а не англичанин Г. Сорби, который за-

нялся микроисследованиями более чем через 20 лет после русского металлурга, положил начало микроскопическому анализу металлов, ставшему сейчас одним из главнейших методов их наиболее полного изучения.

По инициативе П. П. Аносова в нашей стране еще в 40-х годах прошлого столетия были предприняты успешные попытки производства литых стальных орудий. Эти работы Аносова в последующие годы были повторены и развиты выдающимся русским инженером П. М. Обуховым и другими.

П. П. Аносов был пламенным патриотом своей Родины. Он верил в творческие силы русских рабочих и инженеров. «Россия, — писал он, — богатая железными рудами различного свойства, не бедна и искусными руками; ей недоставало только совершенства в общеупотребительном материале — в стали»[1]. И чтобы побыстрее достигнуть этого совершенства, ученый неустанно творчески развивал теорию и практику металлургии. Он положил начало науке о качественной стали, указал пути промышленного получения этого поистине благородного металла.

ОСНОВОПОЛОЖНИК НАУКИ О СТРОЕНИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

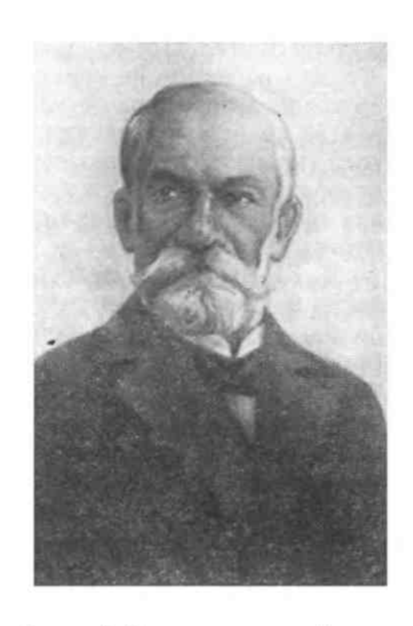
Вторая половина XIX в. была ознаменована крупными событиями в области черной металлургии. Уже в 50-х годах почти одновременно были изобретены новые способы получения литой стали — бессемеровский (конверторный) и мартеновский. Они позволили выплавлять дешевый металл в больших количествах и сравнительно быстро вытеснили из заводской практики кричный, пудлинговый и другие методы производства стали.

Быстро расширяющееся производство и применение литой стали поставили перед наукой и практикой ряд важных задач, связанных не просто с получением металла и его обработкой, но и с необходимостью обеспечить стальному изделию максимально высокое качество. Для этого потребовалось глубоко изучить внутренние процессы, происходящие в литой стали в ходе ее механической (ковка, прокатка) и тепловой (термической) обработки. Эти исследования были начаты русскими металлургами (П. П. Аносовым, А. С. Лавровым, Н. В. Калакуцким и др.) и рядом зарубежных ученых. Их деятельность продолжил великий металлург Дмитрий Константинович Чернов (1839—1921), с именем которого связана целая эпоха в развитии теории и практики металлургии. Он явился основоположником учения о строении металлов и сплавов. Научные открытия, сделанные Д. К. Черновым, легли в основу ряда важнейших процессов получения и последующей обработки чугуна, и особенно стали, включая ее выплавку, ковку и термическую обработку.

[1] П. П. Аносов. Собр. соч. М., Изд-во АН СССР, 1954, стр. 121.

Из огромного количества научных трудов Д. К. Чернова остановимся на одном — открытии им фазовых превращений в стали, столетие которого отмечалось в 1968 г. металлургами всего мира.

В начале 60-х годов прошлого века прославленная русская артиллерия переживала период своего перевооружения. Архаические пушки из бронзы и чугуна заменялись стальными нарезными орудиями. Дело это оказалось трудным и потребовало решения сложных научных и производственных задач. Первые стальные пушки, изготовленные из доброкачественного металла, нередко быстро выходили из строя. Желание разгадать загадку низкого качества орудий из стали привели в 1866 г. инженера Д. К. Чернова в сталеплавильные и ковочные цехи Обуховского завода в Петербурге.



Дмитрий Константинович Чернов (1839—1921).

Д. К. Чернов прослеживает многочисленные звенья сложного процесса производства стального орудия. Особое внимание он уделяет ковке металла. Старые, опытные кузнецы научили его определять температуру металла «на глаз», наблюдая за цветом нагреваемых в печи слитков. Д. К. Чернов подвергает ковке сталь, нагретую до различных температур, т. е. до разного «цвета каления». Откованные и охлажденные образцы он испытывает в механической лаборатории. Таким образом ему удается установить, при каком температурном режиме ковки получается изделие с наиболее высокими механическими свойствами.

Однако молодой инженер не только наблюдает производственные процессы, не только экспериментирует или ведет длительные беседы с рабочими и мастерами, пытаясь глубоко разобраться в сущности каждого этапа производства стального изделия. Не меньше времени он уделяет изучению технической литературы по этим вопросам. Среди многих специальных работ его внимание привлекают статьи А. С. Лаврова и Н. В. Калакуцкого, опубликованные в «Артиллерийском журнале» в 1866—1867 гг. Работы этих ученых-металлургов дали Д. К. Чернову ключ к раскрытию многих явлений, определяющих качество изделий из стали и других сплавов.

Прошли два года напряженной работы. И вот в апреле и мае 1868 г. Д. К. Чернов докладывает о своих наблюдениях и выводах на заседаниях Русского технического общества. Его сообщения, названные им «Критический обзор статей Лаврова и Калакуцкого

о стали и стальных орудиях и собственные Д. К. Чернова исследования по этому же предмету», вошли в золотой фонд научно-технической литературы по металлургии и металловедению. Д. К. Чернов не только дал мастерский анализ работ Лаврова и Калакуцкого, но и удивительно четко подчеркнул связь между тепловыми превращениями в стали и ее свойствами и структурой. Он установил зависимость строения стали от тепловой и механической обработки.

Д. К. Чернову удалось графически представить закономерность в изменении структуры стали при нагревании. На прямой линии — термометрической шкале — он отметил несколько особенных точек, соответствующих определенным температурам, при которых в структуре стали наблюдались определенные изменения. Одна из этих точек, обозначенная Д. К. Черновым буквой *a*, соответствовала темно-вишневому цвету нагретой стали, вторая точка — *в* — характеризовалась красным цветом каления и, наконец, третья точка — *c* — соответствовала температуре плавления данной стали.

Найденные Д. К. Черновым точки (критические точки) не являются строго постоянными для всех сортов стали. Их положение на шкале меняется в зависимости от химического состава сплава. «Точки *a*, *в* и *c* не имеют постоянного места на шкале, — подчеркивал ученый в своем знаменитом докладе, — и перемещаются сообразно со свойствами стали (для чистой стали это перемещение прямо зависит от процентного содержания в ней углерода); чем тверже сталь, тем более эти точки придвигаются к нулю, а чем мягче сталь, тем больше они от него удаляются, вообще говоря, *с различными скоростями*»[1]. Точки Д. К. Чернова характеризуют превращения стали во время нагревания или охлаждения при определенных температурах. Эти превращения существенно изменяют структуру и свойства металла.

Практическое значение критических точек, установленных Д. К. Черновым, исключительно велико. Точка *a* дала возможность правильно находить температуру закалки. Точка *b* внесла понятие об изменении структуры стали при нагревании, позволила кузнецам и термистам получать продукцию высокого качества.

Открытие критических точек, обозначающих температуры, при которых в стали происходят фазовые превращения, — одна из выдающихся работ Д. К. Чернова. И впоследствии ученый не раз возвращался к вопросу о критических точках, внося новые и новые элементы в стройную систему своих взглядов. В сообщении Русскому техническому обществу «О приготовлении стальных бронепробивающих снарядов» (10 мая 1885 г.), в лекции «О влиянии механической и термической обработки на свойства стали», прочитанной в Институте инженеров путей сообщения 28 января 1886 г.,

---

[1] Д. К. Чернов. Критический обзор статей Лаврова и Калакуцкого... В кн.: «Д. К. Чернов и наука о металлах». М., Металлургиздат, 1950, стр. 91.

в блестящем курсе основ сталелитейного дела, прочитанном Д. К. Черновым в Михайловской артиллерийской академии в 1898 г. и, наконец, в замечательном письме редактору «Журнала Русского металлургического общества» М. А. Павлову, написанном в ноябре 1916 г., идеи фазовых превращений в стали, высказанные впервые в 1868 г., получают свое дальнейшее развитие.

В 80—90-х годах прошлого столетия видные зарубежные ученые Ф. Осмонд, У. Робертс-Аустен, А. Ледебур и другие, пользуясь точными приборами для измерения высоких температур — термоэлектрическим пирометром А. Ле-Шателье и другими приборами, — полностью подтвердили замечательные открытия Д. К. Чернова, а в начале 20-х годов нашего века превращения в стали под действием нагревания и охлаждения получили экспериментальное подтверждение также и рентгенографическими методами. Большая заслуга в разработке всех этих вопросов принадлежит советским ученым А. А. Байкову, Н. Т. Гудцову, С. С. Штейнбергу, Г. В. Курдюмову и другим.

ПРОМЕТЕЙ XX ВЕКА

В грандиозном прогрессе доменного и сталеплавильного производства за последние 60—70 лет, в становлении и развитии металлургической промышленности СССР почетное место принадлежит науке и многим ее славным представителям. Расскажем в этой главе о деятельности одного из них — выдающегося советского металлурга, академика Ивана Павловича Бардина (1883—1960).

В начале нашего века на металлургических заводах юга России работал замечательный металлург-практик Михаил Константинович Курако (1872—1920). Он был непревзойденным мастером доменного дела, в совершенстве знал металлургическое производство. К нему на выучку и попал в 1911 г. молодой инженер Иван Бардин. «Встреча с Курако совершила переворот во всей моей жизни»[1], — писал впоследствии И. П. Бардин в своей необыкновенно яркой книге «Жизнь инженера». «Меня Курако не только сделал опытным металлургом, инженером-доменщиком, но научил также мечтать о высокой металлургической технике»[2].

В предреволюционные годы И. П. Бардин работает на южных металлургических заводах — Юзовском, Енакиевском и др. Затем он восстанавливает эти заводы, разрушенные в годы гражданской войны, участвует в их технической реконструкции. Наступает эпоха пятилеток. В разных районах страны начинается строительство крупнейших металлургических и машиностроительных заводов, угольных шахт и электростанций. Принимается историческое реше-

---

[1] И. П. Бардин. Жизнь инженера. М., Изд-во «Молодая гвардия», 1938, стр. 36.

[2] Там же, стр. 44.



Иван Павлович Бардин (1883—1960).

ние о создании на Востоке СССР второй мощной угольнометаллургической базы — крупнейших металлургических комбинатов, работающих на железных рудах Урала и коксующихся углях Сибири.

В 1929 г. И. П. Бардина вызывают в Москву. Ему поручается техническое руководство строительством Кузнецкого металлургического комбината — первенца промышленного освоения природных богатств Сибири.

Строительство завода началось в короткие зимние дни конца 1929 г., когда столбик ртути в термометре редко поднимался выше 30 °С мороза. На строительной площадке день и ночь горели костры, отогревая промерзшую землю. Тысячи комсомольцев, прибывших сюда из разных концов страны, рыли траншеи в мерзлом грунте, возводили фундаменты для металлургических печей, создавали гигантские цехи. Иван Павлович Бардин был душой этой великой стройки. Его можно было встретить здесь и ранним утром, и глухой ночью, когда работы велись при ярком свете многих сотен прожекторов.

И. П. Бардин понимал, что нужно готовиться к эксплуатации будущего комбината, а для этого необходимы кадры квалифицированных металлургов-доменщиков, сталеваров, прокатчиков, рабочих десятков других специальностей. Строительная площадка превращается в своеобразный учебный комбинат. Землекопы, каменщики, бетонщики, монтажники стальных конструкций после напряженного трудового дня садятся за книгу, за чертежную доску, слушают лекции инженеров. Часто перед ними выступает и И. П. Бардин. Техническому руководителю строительства есть о чем рассказать будущим мастерам металлургии. Так, наряду со строительством шла подготовка высококвалифицированных кадров эксплуатационников, которым можно было доверить сложную технику будущего гиганта металлургии.

Минуло всего два с небольшим года. Доменная печь Кузнецкого комбината выдала первый чугун. Вскоре вслед за этим вступили в строй сталеплавильные печи и прокатные станы. Завод стал работать по полному металлургическому циклу, поставляя стране чугун, стальной прокат (включая и листовой материал), железнодорожные рельсы, продукты коксохимического производства, огнеупорные изделия. Трудно переоценить значение комбината для раз-

вития народного хозяйства нашей страны, для победы советского народа над фашизмом в годы Великой Отечественной войны.

Восемь лет жизни отдал И. П. Бардин Кузнецкому комбинату. Он прибыл сюда с первыми отрядами строителей и покинул его после того, как все сложные металлургические агрегаты были пущены в действие. В эти годы с особой силой проявились незаурядный организаторский талант И. П. Бардина, его кипучая энергия, способность воспитать и сплотить огромный производственный коллектив, умение решать сложные проблемы теоретической и практической металлургии.

В 1932 г. Иван Павлович был избран действительным членом Академии наук СССР и сразу же принял активное участие в ее деятельности. В 1937 г. И. П. Бардин назначается главным инженером Главного управления металлургической промышленности, год спустя — председателем Технического совета Наркомата тяжелой промышлености СССР, а еще через год утверждается заместителем народного комиссара черной металлургии. Работая на этих руководящих постах, ученый неустанно заботится о научно-техническом прогрессе металлургической промышленности. Он активно поддерживает новаторов металлургии, обобщает их производственный опыт, стремится сделать его достоянием всех рабочих-металлургов. Под его руководством на ряде заводов начинается автоматизация и комплексная механизация производства, разрабатываются и внедряются высокоэффективные технологические процессы. Особенно большое внимание он уделяет крупнейшим проблемам будущего металлургии — применению кислорода в доменном и сталеплавильном производствах для интенсификации металлургических процессов, непрерывной разливке стали и многим другим. От его взгляда не ускользают также вопросы использования бедных железом и пылеватых руд, улучшения подготовки сырых материалов перед плавкой и т. д.

И. П. Бардин прекрасно понимал, что технический прогресс в наши дни невозможен без прогресса научного. И. П. Бардин становится во главе Центрального научно-исследовательского института черной металлургии. Он принимает активное участие в организации Отделения технических наук Академии наук СССР, возглавляет Институт металлургии Академии с момента его организации. В это время П. И. Бардина часто можно было видеть на новостройках, на пусковых объектах, во главе государственных комиссий по приемке новых агрегатов. Как всегда, его огромный опыт позволял быстро устранять производственные неполадки и «выжимать» из техники все возможное.

Еще в начале войны, в 1942 г., Иван Павлович избирается вице-президентом Академии наук СССР. Партия поручает ему ответственный пост одного из руководителей многотысячной армии советских ученых. На этом посту он оставался в течение 18 лет, до последних дней своей жизни. В эти годы И. П. Бардин становится общепризнанным руководителем советской металлургической науки.

Он по-прежнему руководит двумя крупнейшими научно-исследовательскими институтами в области металлургии, возглавляет Уральский филиал Академии наук СССР, поддерживает активную творческую связь с промышленностью. Его интересует все более широкий круг научных проблем, главным образом проблем комплексных, предусматривающих решение не отдельных, частных вопросов производства, а создание новых высококачественных технологических процессов направленных на глубокую перестройку целых отраслей промышленности.

Ученый часто посещает металлургические заводы. Он внимательно изучает богатейший опыт новаторов производства — мастеров скоростных плавок. Большое внимание И. П. Бардин уделяет лучшей подготовке сырья, новым технологическим процессам, созданию все более крупных и производительных доменных и сталеплавильных печей и прокатных станов. По-прежнему его особой симпатией и любовью пользуется доменное производство. Его интересует здесь все, — начиная от, казалось бы, отвлеченных вопросов теории доменного процесса до самых мелких, частных деталей конструкции отдельных механизмов доменных печей. И. П. Бардин выступает за более широкое применение агломерирования руд, дутья повышенной постоянной влажности, за работу при повышенном давлении газа на колошнике доменной печи. Эти мероприятия имели огромный экономический эффект. Они привели к значительному росту производительности доменных печей, снижению расхода руды и топлива, к повышению качества металла.

Иван Павлович Бардин, большой энтузиаст широкого применения кислорода в доменном и сталеплавильном производстве, вместе с другим замечательным советским металлургом акад. М. А. Павловым, еще в предвоенные годы ставит первые опыты по использованию кислорода сначала в лабораторных условиях, а потом в более крупных производственных масштабах. Несмотря на огромную занятость другими вопросами, он не оставляет «кислородную проблему» и в годы войны, принимая активное участие в работах специального Технического совета по внедрению кислорода в народное хозяйство. На заседаниях этого совета ученый неоднократно выступает с глубокими, содержательными докладами, доказывая выгоды внедрения кислорода.

Под непосредственным руководством И. П. Бардина проводятся эксперименты по использованию кислорода в сталеплавильных печах московского завода «Серп и Молот», в конверторах завода «Динамо», Кузнецкого металлургического комбината и на других предприятиях. Они дали положительные результаты.

И. П. Бардин и его помощники дважды были удостоены Государственной премии.

Академик И. П. Бардин возглавил работу большой группы научных сотрудников и производственников, занявшейся исследованием процессов разливки стали и созданием специальных устройств, упрощающих эти процессы и гарантирующих отличное качество

металла. В результате появились высокопроизводительные механизмы для непрерывной разливки, которые уже действуют на многих заводах нашей страны. Труд их создателей во главе с И. П. Бардиным был отмечен в 1958 г. Ленинской премией.

Под руководством видного советского металлурга или при его непосредственном участии были осуществлены и многие другие важные исследования в области совершенствования металлургических процессов. Среди них — разработка новых марок жаропрочных сталей и других материалов для новейшей техники, изыскание способов получения титана из отечественного сырья и т. д.

В наши дни наука о металле все более развивается. Ее достижения быстро становятся достоянием производства, обеспечивая наращивание мощностей металлургических агрегатов, повышение качества стальных сплавов. В нашей стране работают крупнейшие в мире доменные и сталеплавильные печи. Создаются еще более могучие агрегаты. Среди них доменная печь объемом в 5 тыс. $м^3$. Одна такая печь даст в год почти столько же чугуна, сколько произвела вся металлургия России в 1913 г. Скоро вступят в строй гигантские конвертеры, вмещающие 350 *т* стали, и другие агрегаты. Уже сейчас по производству стали наша страна вышла на первое место в мире.

В основе всех успехов советской металлургии лежит доблестный труд рабочих-металлургов, а также научные труды корифеев отечественной науки о металлах П. П. Аносова, Д. К. Чернова, И. П. Бардина и многих других, о которых мы не смогли рассказать в этом очерке.

И. П. Бардин

ВОСПОМИНАНИЯ ИНЖЕНЕРА

Формирование молодого инженера, специалиста той или иной области, начинается в учебном заведении, когда переходят к изучению специальных предметов, и на заводе, когда молодой инженер делает первые шаги к практической деятельности.

В этом отношении мне повезло. В институте и на заводе у меня были два прекрасных учителя, о которых я сохраняю самые лучшие воспоминания.

Люди, совершенно не похожие друг на друга по внешности, они имели очень много совершенно одинаковых черт.

Первый из них — профессор металлургии Василий Петрович Ижевский, один из тех работников науки, которые ищут возможно большей связи с практикой. Этот человек во всей своей работе всегда и всюду стремился найти применение своим знаниям в жизни, не запираясь в кабинет или лабораторию. Он не был инженером.

Чрезвычайно простой в обращении, робкий во всем, даже в походке, он и не хотел и не умел выставлять напоказ свои силы, свои незаурядные знания.

Другой также не был инженером, не имел никакого диплома. Но большой мастер-практик, он обладал знаниями и широким житейским опытом. Фамилия этого человека — Курако. Обладая большим размахом, он прямо смотрел в глаза всем, ни перед кем не ломал шапки, не лебезил. Он говорил дерзости иногда очень высокопоставленным лицам и, не смущаясь, бросал в лицо оскорбления, которые по тем временам могли навлечь на него большие неприятности.

По внешнему виду Курако являлся прямой противоположностью Ижевскому. По внутреннему же подходу к работе, к своим ученикам оба они были совершенно схожи. Они никогда не теряли своих учеников из виду. Василий Петрович следил за ними все время, пока инженер оставался инженером, пока он не уходил [от техники]... То же и Курако. Он всегда все знал об ученике, всегда интересовался им, незаметно помогал, направлял его работу.

О людях оба они судили не по одному какому-нибудь качеству, а по всей совокупности качеств. Это был подход своеобразной психотехники, разумной, правильной, доступной только крупным и умным учителям, к каким, несмотря на свою скромность и незаметность, принадлежал Василий Петрович.

То же и с Константинычем, как мы называли Курако. Его [школу] прошло [множество] инженеров, доменщиков, мастеров, горновых, молодых директоров.

Это подтверждает, что и здесь имелось нечто таксе, чего не было у других мастеров. Имелось пренебрежение к официальному мундиру, который в то время прикрывал всю инженерную Россию, который давался студентам и инженерам в виде нашивок, в виде золотых пуговиц.

Существовало предубеждение, что, видите ли, металлургом или инженером можно быть, только [окончив] такое учебное заведение, которое специально для этого предназначено, например Горный институт или институт специального порядка. Или, предположим, хорошим инженером можно быть только тогда, когда имеешь так называемую «инженерную наследственность»: когда твои отцы и деды также были инженерами. Иной раз люди были сильно заражены этой косностью. Можно указать (особенно на Урале) ряд заводов, где принимали только окончивших лишь определенное учебное заведение, например Харьковский технологический, Екатеринославский горный институт и т. п.

Прибавьте к этому, что в то время один завод был английский, другой — французский, третий — бельгийский, четвертый — русский.

Как ни странно, но людям без протекции и дипломов или не имеющим официальных прав легче было попасть на иностранный, чем на русский завод.

На таких иностранных заводах работала целая группа русских бездипломных специалистов, которые в дальнейшем сыграли роль не меньшую, а то и большую, чем те, кто благодаря дипломам и защите закона находился в значительно лучших условиях. Мы имели такого специалиста, как Курако, по доменному делу, такого специалиста, как Немков, по мартену, такого специалиста, как Соболевский, по прокату, не говоря уже о большом количестве мастеров и старших рабочих.

Обычный мастер старого времени был самым противным существом. Это был человек, который знал дело детально, но не способен был к глубокому анализу — почему и отчего что происходит. Он знал, что работу нужно делать именно так, а не иначе. В лучшем случае он сообщал лишь кое-кому секреты своего уменья; обычно же он никому ничего не говорил, считая их своим капиталом. Такими мастерами был забит весь Донбасс, весь Урал. Эти люди никаких усовершенствований в металлургию внести не могли. Не могли они также принести никакой пользы и являлись объектом длительной эксплуатации со стороны иностранцев.

Очень редко встречались такие мастера, которые передавали свои знания, которые сами учились и учили других. К такого рода людям относился Курако. Он любил учить и любил учиться у тех, кого учит, потому что мы ему давали теорию, а сам он давал нам практику жизни, практику дела.

Несмотря на совершенно разные силы Василия Петровича Ижевского и Курако, можно сказать, что лозунг у них был один и тот же: ближе к жизни! У профессора Ижевского, например, было выражение, что учиться надо всю жизнь, учеником же надо быть возможно меньше. Курако говорил: «Тот не инженер, кто через полтора года не может быть начальником цеха. Это — не сменный инженер, это — просто бессменный инженер».

Оба они, таким образом, совершенно одинаково определяли пригодность человека к той или иной работе. Оба они строго относились к делу, каждый по-своему, несмотря на то, что одного из них — Ижевского, скромнейшего из всех профессоров, — никто, кроме его служителя Данилы, не боялся, перед Курако же, якобы страшным, когда он гневался, трепетали не только его подчиненные, но и кое-кто повыше.

Формула жизни была у них одна и та же. Оба они любили повторять, что инженеру нужна не только голова, но и руки.

Ижевский всегда поощрял прохождение молодыми инженерами работы на практике, хотя многие, [зная теорию] считали, что совершенно незачем знать такие манипуляции, которые любой рабочий делает лучше, чем инженер. Он говорил по этому поводу: «Дело не в том, что, может быть, рабочий сделает это лучше. Каждый инженер должен знать работу до тонкости, чтобы иметь возможность улучшить ее и расценить труд тех, кто ее выполняет».

Вот в общих чертах характеристика людей, которые нас учили.

Затем нам пришлось присматриваться, как же работают они сами, какова обстановка их работы, какие в их работе трудности. Что работали они много, один периодически, другой постоянно, это было видно.

Но что-то, казалось, не удовлетворяло их в работе. И когда мы подросли, когда объем нашей работы увеличился, когда нам пришлось заниматься тем, чем занимались наши учителя при той же степени ответственности, особенности обоих стали нам более понятны. Они стали понятны нам тогда, когда мы стали работать при совершенно новом государственном строе. Суть дела заключалась в том, что все знания, все желания, все силы инженера в дореволюционное время сковывались невозможностью их проверить, невозможностью применить их в том масштабе, в каком бы вам этого хотелось.

Если вы занимались конструированием домны, то все шло хорошо, пока дело касалось расходов, связанных с небольшими переделками. Но трудно становилось, когда дело углублялось. Все выгоды ваших нововведений были очевидны. Тем не менее вам не удавалось получить средства на осуществление ваших «затей».

Всем нам, сталкивавшимся с этим явлением непосредственно, а тем более нашим учителям, ясно было, что со средствами, которыми располагала тогда русская металлургия, ничего сделать нельзя. Ясно было, что, несмотря на определенные успехи наших металлургических заводов, которые во многом не уступали французским, нам не уйти далеко при том уровне техники, каким мы тогда располагали. Всеми силами мы старались доказать это тому или иному директору. Но реально все сводилось к крохам, к бессистемному вложению капиталов в мелкие мероприятия с долгим выжиданием результатов.

Когда речь шла о большой реконструкции не только завода, — что сейчас для нас является совершенно обычным, — но даже цеха, печи, то дело погибало в самом зародыше. Начинались разговоры, что пора, дескать, использовать то, что есть, нужно сидеть и заниматься только работой узкоэксплуатационного порядка — повышением производительности труда и «рационализацией» зарплаты, то есть изысканием способов платить рабочим возможно меньше.

Это заставляло нас бросаться с завода на завод. Считалось чем-то вроде дурного тона сидеть на одном и том же заводе больше двух лет. Длительное пребывание на одном месте в этой обстановке превращалось в обыденщину. Терялся интерес к работе. Все, что можно было сделать мелкого, было уже сделано, крупное же делать не давали. Терялся интерес и к борьбе, так как, появившись на новом заводе, вы должны были доказать, что можете давать не меньше чугуна и не худшего качества, чем это делали ваши предшественники. Двух лет для этого было достаточно. Кое-кто примирялся с тем, что по независящим от него обстоятельствам он не может осуществить что-либо значительное. Вместо того, чтобы заниматься строительством, такие инженеры устраивали личную жизнь или просто конструировали на бумаге для других.

Это было глубокой трагедией.

Искания же сводились к тому, что необходимы какие-то новые места, не такие насиженные, как Урал и Донбасс, — места, где можно было бы [строить] новую металлургию. Казалось, что на чистом месте легче построить современный завод с применением новейшей техники. Но опять, как только приступали к делу, по условиям, зависящим от общего строя того времени, никогда не хватало денег. Никогда тот или иной проект современного завода не принимался. Для России в то время современность вообще имела второстепенное значение. Считалось, что то, что хорошо для Америки, совершенно непригодно для нас. Мнение это настолько глубоко вкоренилось в застоявшееся сознание государственных людей, капиталистов, инженеров, что казалось этому не будет конца.

Но конец все-таки пришел. Пришел Октябрь 1917 года.

(И. П. Бардин. Избранные труды, т. 2. М., «Наука», 1968, стр. 128—131.)

П. Я. Агеев, В. А. Калмыков

СОВРЕМЕННЫЕ СПОСОБЫ ПРОИЗВОДСТВА СТАЛИ

Несмотря на бурное внедрение синтетических материалов во все отрасли промышленности и в строительство, сталь остается основным конструкционным материалом. Производство стали во всем мире неуклонно растет и за последнее десятилетие почти удвоилось. Так, в 1960 г. мировое производство стали составило 348 млн. *т*, а в 1970 г. — 596 млн. *т*. Соответственно, в СССР — 65,3 млн. *т* в 1960 г., а в 1972 г. — 126 млн. *т*, в США—91,9 и 111,6 (1971 г.). В настоящее время на страны СЭВ приходится около $^1/_3$ мирового производства стали.

Сталь в основном выплавляют из жидкого чугуна, который получают в доменной печи.

Основным способом производства стали с середины 60-х годов XX в. стал кислородно-конверторный. Вызвано это большей производительностью процесса и более низкими капитальными затратами на строительство кислородно-конверторных цехов по сравнению с мартеновскими. Считают, что к 2000 г. 65—75% мирового производства стали будут получать в кислородных конверторах, а остальные 25—35% — в дуговых электрических печах.

Конверторный способ производства стали с продувкой чугуна воздухом через днище был предложен Генри Бессемером (Англия) еще в 1855 г. Однако в начале XX в. из-за недостатков конверторного способа — высокое содержание азота в металле, ограниченный сортамент сталей, неудовлетворительный тепловой баланс, невозможность использования стального лома — он был вытеснен мартеновским. Правда, в ряде стран Западной Европы, перерабаты-

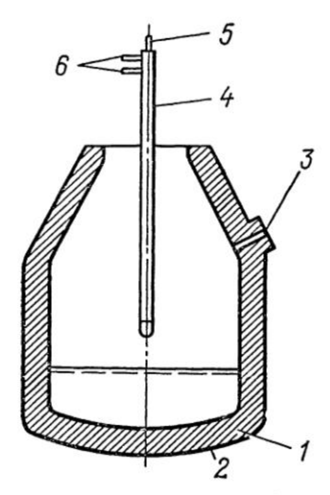


Рис. 50. Схема устройства кислородного конвертора при продувке сверху:

1 — корпус конвертора; 2 — глухое дно; 3 — летка; 4 — охлаждаемая водой фурма; 5 — труба для подачи кислорода; 6 — трубы для подвода и отвода воды.

вающих высокофосфористые руды, выплавка стали в основных конверторах, так называемый томасовский способ, имела промышленное значение до 60-х годов нынешнего столетия.

Целесообразность применения в конверторных процессах дутья, обогащенного кислородом, была высказана еще в 1876 г. Д. К. Черновым. В 1903 г. Д. И. Менделеев писал об обогащении воздуха кислородом как об одном из возможных средств достижения высоких температур в металлургических процессах. Опыты по промышленному внедрению чистого кислорода для продувки жидкого чугуна интенсивно начали проводиться как у нас в стране, так и за рубежом в конце 40-х — начале 50-х годов. Промышленная выплавка стали в конверторах с продувкой кислородом началась в Австрии (1952 г.), в США, Канаде (1954 г.) и в СССР (1956 г.).

Схема устройства конвертора для продувки чугуна кислородом сверху представлена на рисунке 50.

Корпус конвертора *1* имеет стальной кожух; дно *2* сплошное. Основная футеровка конвертора обычно состоит из нескольких рядов: наружный слой магнезитовый, внутренний слой магнезитохромитовый или смолодоломитовый. Стойкость футеровки 500—700 плавок. Корпус имеет опорное кольцо с цапфами. Для выпуска стали имеется летка *3*, что позволяет выпускать металл в ковш без шлака.

Кислород подается через водоохлаждаемую фурму *4*, введенную в горловину вертикально сверху. Интенсивность подачи кислорода составляет 4—6 *м*³/*мин* на 1 *т* стали. Время продувки — 15—25 *мин*. Фурма выполнена из трех концентрических труб. По центральной трубе *5* подается кислород, по двум наружным *6* подводится и отводится вода для охлаждения. Давление кислорода 8—15 *ат*. Конвертор цапфами опирается на станины. Механизм поворота конвертора имеет электрический привод.

Жидкий чугун в конвертор заливают через горловину из чугуновозных ковшей, емкость которых соответствует емкости конвертора. Стальной лом (до 30% от массы плавки), известь и флюсы засыпают через горловину с помощью совков.

При вдувании кислорода происходит окисление примесей чугуна C, Si, Mn, P и частично Fe:

$$Me + {}^1/_2\,O_2 \rightarrow MeO$$

В глубине ванны может идти окисление за счет оксида железа (II):

$$Me + FeO \rightarrow MeO + Fe$$

Газообразные продукты уходят через горловину в газоотводящий тракт и далее в газоочистительное устройство, а жидкие оксиды переходят в шлак. Температура шлака довольно высока — 1800—2000 °С. Это обеспечивает высокое содержание оксида кальция в шлаке (до 60%), что способствует удалению фосфора и серы из металла:

$$2P + 8FeO \rightarrow \underset{\text{Шлак}}{(FeO)_3 (P_2O_5)} + 5Fe$$

$$2P + 5FeO + 4CaO \rightarrow \underset{\text{Шлак}}{(CaO)_4 (P_2O_5)} + 5Fe$$

$$CaO + FeS \rightarrow \underset{\text{Шлак}}{CaS} + \underset{\text{Шлак}}{FeO}$$

При продувке же металла воздухом через днище конвертора (бессемеровский и томасовский способы) шлак имеет низкую температуру (около 1500 °С), что не позволяет получить шлак с высокой основностью. Кроме того, азот воздуха в значительном количестве растворяется в металле, снижая его качество. Из-за низких температур нельзя использовать стальной лом.

Длительность плавки в кислородном конверторе практически не зависит от его емкости и составляет 35—55 *мин*. Производительность же их весьма значительна. Так, цех с тремя конверторами по 130 *т* дает в год 3 млн. *т* стали, а с тремя конверторами по 400 *т* — 9,5 млн. *т*. В этих условиях проблема разливки металла становится первоочередной. Поэтому все шире применяются установки непрерывной разливки стали — УНРС (рис. 51). В настоящее время количество УНРС во всем мире около 200. Все вновь строящиеся сталеплавильные цехи будут оборудованы УНРС.

При разливке металла в изложницы, число которых на одну плавку может доходить да 40—50, часть металла от головной и донной зоны слитка идет в обрезь, т. е. не используется. Кроме того, подготовка изложниц, извлечение слитков из изложниц и нагрев слитков перед прокаткой их в обжимных станах требуют дополнительных производственных мощностей и удорожает стоимость продукции. Разливка металла на УНРС позволяет исключить указанные недостатки, избежать ряда стадий передела и, главное, автоматизировать процесс разливки.

Жидкий металл поступает в охлаждаемый водой медный кристаллизатор квадратного или прямоугольного сечения (рис. 51), затем проходит зону вторичного охлаждения и по мере застывания непрерывно вытягивается из кристаллизатора системой тянущихся валков со скоростью 1,5—2,0 *м/мин*. Максимальное сечение отливаемой заготовки 330 × 2000 *мм*.

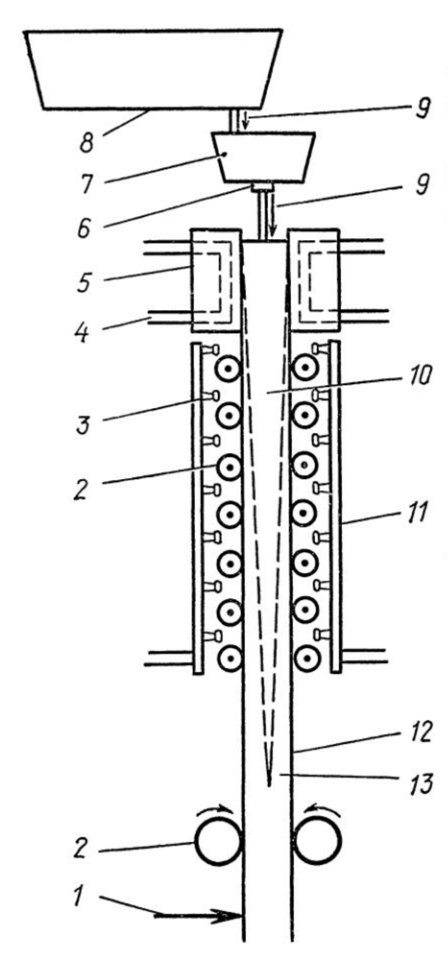


Рис. 51. Схема работы УНРС:

1 — место для установки устройства для разрезки заготовки; 2 — валики, вытягивающие заготовку из кристаллизатора; 3 — форсунки для орошения заготовки водой; 4 — подвод воды для охлаждения кристаллизатора; 5 — кристаллизатор; 6—7 — ковш для поддерживания постоянного уровня жидкого металла в кристаллизаторе; 8 — сталеразливочный ковш, в который выпускается металл из сталеплавильной печи; 9 — струя стали; 10 — жидкая фаза заготовки; 11 — зона вторичного водяного охлаждения; 12 — зона воздушного охлаждения; 13 — закристаллизовавшаяся стальная заготовка.

Конверторное и мартеновское производство стали удовлетворяют нужды автомобиле- и тракторостроения, железнодорожного транспорта, строительной индустрии и бытового машиностроения. Для современных же отраслей промышленности — атомной энергетики, самолето- и ракетостроения, приборостроения и т. п. — требуются стали и сплавы с особыми характеристиками. Выплавка их производится в электродуговых печах, емкость которых достигает 200—240 *т*. Ведутся разработки электродуговых печей емкостью 300—400 *т*. От трехфазного трансформатора электрическая энергия вводится в печное пространство через три графитовых электрода диаметром 500—800 *мм*. Нагрев металла идет от электрической дуги, образующейся между электродами и металлом.

Электродуговая печь может работать на твердом металлоломе и жидком чугуне, позволяет выпускать шлак и металл в любой последовательности, позволяет выплавлять неограниченный сортамент сталей. Степень нагрева металла в ней ограничивается только стойкостью футеровки. Для выравнивания температуры и химического состава стали печи емкостью свыше 20 *т* оборудуются электромагнитным перемешивателем. Это обеспечивается с помощью двухфазового статора, размещаемого под днищем печи. Днище печи изготавливают из немагнитной стали. Электромагнитное поле проникает сквозь немагнитное днище и индуцирует в жидком металле электрический ток. Этот ток при взаимодействии с магнитным полем статора приводит к перемещению нижних слоев металла в направлении

магнитного поля. Верхние слои металла перемещаются в обратном направлении.

Даже при самой тщательной технологии выплавки стали в готовом металле присутствуют вредные примеси, такие газы, как: H_2; N_2; цветные металлы: Pb, Sn, Zn, Bi, As; оксиды: Al_2O_3, SiO_2, MnO и т. д. Вызвано это тем, что растворимость газов и примесей цветных металлов в жидком железе значительно превышает их растворимость в твердом железе. При кристаллизации стали эти примеси обосабливаются в отдельную фазу и, присутствуя в количестве тысячных долей процента (реже — сотых), резко снижают рабочие характеристики стальных изделий.

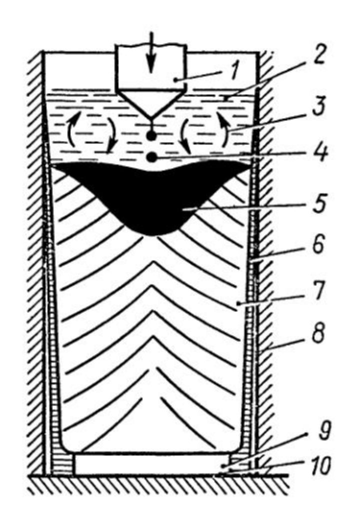


Рис. 52. Схема процесса плавления электрода при электрошлаковом переплаве (изображена конечная стадия процесса):

1 — расходуемый электрод; 2 — шлаковая ванна (жидкий шлак); 3 — направление конвективных потоков; 4 — капли электродного металла; 5 — металлическая ванна (расплавленный металл); 6 — гарниссаж (корочка твердого шлака); 7 — слиток; 8 — стенка кристаллизатора; 9 — затравка; 10 — поддон.

В последние годы в практику сталеплавильного производства внедрен ряд процессов, позволяющих снизить количество вредных примесей в металле и тем самым улучшить его свойства. Прежде всего получили большое распространение как в СССР, так и за рубежом всевозможные способы вакуумирования жидкой стали. В одних случаях вакуумированию подвергают металл непосредственно в сталеразливочном ковше или в изложнице при кристаллизации слитка, в других — вакуумируют струю металла при переливе из ковша в ковш или при заливке в изложницу Однако наиболее перспективными следует признать: 1) порционный способ, когда металл небольшими порциями засасывается в футерованную огнеупорами вакуумную камеру, и 2) циркуляционный способ, когда металл циркулирует через аналогичную камеру, поступая через один патрубок за счет эжектирующего действия инертного газа (аргона), а в ковш выливается самотеком через другой.

Вакуумирование позволяет понизить в металле содержание водорода на 50—70%, азота на 15—30% и количество неметаллических включений — в 3—5 раз.

Одним из надежных способов улучшения качества металла является разработанный в СССР электрошлаковый переплав сталей и сплавов (ЭШП). Схема процесса представлена на рисунке 52. Перед началом процесса на дно водоохлаждаемого кристаллизатора *8* кладут затравку *9* из металла переплавленного электрода *1*

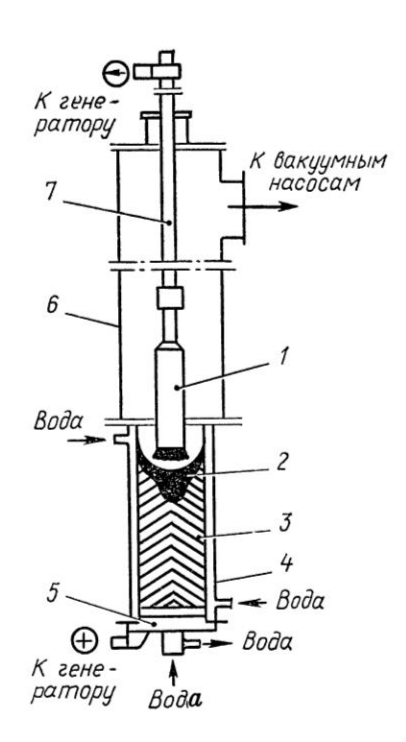


Рис. 53. Схема вакуумного переплава.

1 — расходуемый электрод; 2 — ванна металла; 3 — слиток; 4 — водоохлаждаемый кристаллизатор; 5 — водоохлаждаемый поддон; 6 — вакуумная камера; 7 — токопроводящий шток.

и заливают жидкий шлак *2*. Под действием переменного электрического тока, подводимого к кристаллизатору и электроду, жидкий шлак разогревается до $t \approx$ 2000° С. Под действием этой теплоты электрод оплавляется и металл каплями стекает на затравку, кристаллизуется на ней и образует слиток *7*. Проходя через толщу шлака, капли металла *4* очищаются от серы, неметаллических включений и частично из него испаряются примеси цветных металлов. После ЭШП металл получается более плотным, с хорошей поверхностью и изотропным по механическим свойствам. Так, например, долговечность службы подшипников из такого металла повышается в 2—3 раза. В настоящее время в эксплуатации находятся установки ЭШП, позволяющие получить слитки массой до 60 *т*, и проектируются установки на слитки до 200 *т*. Однако ЭШП практически не влияет на содержание водорода и азота в металле. Для удаления газов и частично примесей цветных металлов служит вакуумный дуговой переплав (ВДП).

Схема ВДП представлена на рисунке 53. Электрическая дуга образуется между электродом, который является катодом, и ванной жидкого металла, которая является анодом. Разряд проходит через пары расплавленного металла, находящиеся в промежутке между катодом и анодом.

Переплав металла в вакууме способствует дегазации стали, удалению легкоиспаряющихся примесей цветных металлов и значительно уменьшает количество неметаллических включений в стали. Быстрое охлаждение металла в водоохлаждаемом кристаллизаторе обеспечивает получение химически однородного слитка с мелкозернистой структурой. В настоящее время работают установки для переплава слитков массой до 60 *т* и строятся установки на 200 *т*.

Для получения металла, особо чистого по содержанию газов и примесей цветных металлов, а также для получения пластичных тугоплавких металлов (вольфрам, цирконий, рений и т. п.) приме-

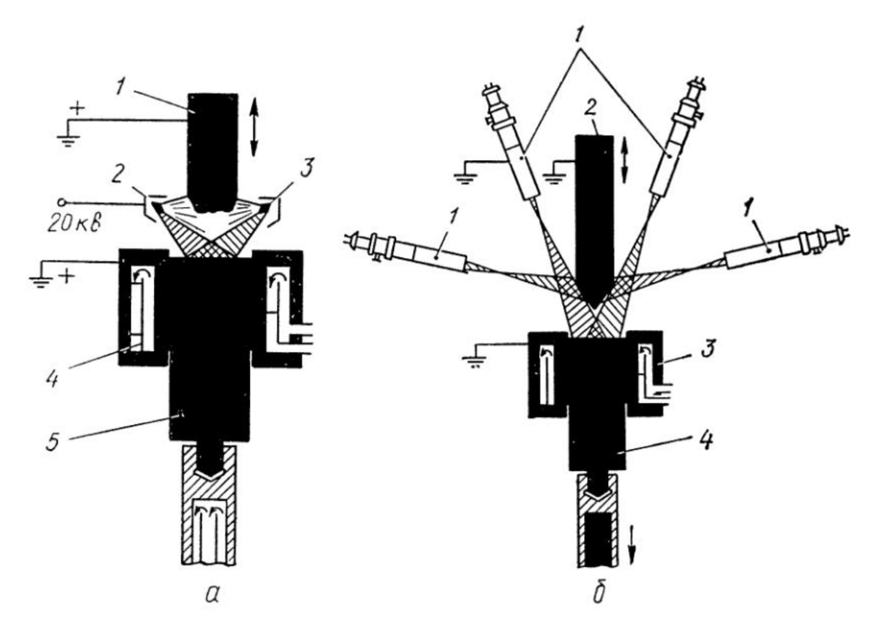


Рис. 54. Схема электронно-лучевых печей:

а — печь с кольцевым катодом: 1 — расходуемый электрод; 2 — фокусирующее устройство; 3 — кольцевой катод; 4 — водоохлаждаемый кристаллизатор; 5 — слиток; б — печь с электронными пушками: 1 — электронные пушки; 2 — расходуемый электрод; 3 — водоохлаждаемый кристаллизатор; 4 — слиток.

няют электронно-лучевой переплав (ЭЛП). Метод ЭЛП основан на использовании энергии, выделяющейся в расплавленном металле при бомбардировке его быстрыми электронами. Скорость электронов достигает 120 000 — 150 000 *км/сек*.

Источником электронов является раскаленный вольфрамовый катод. В печах с кольцевым катодом (рис. 54, *а*) анодом служит как переплавляемый электрод, так и кристаллизатор с образующимся слитком. Фокусирующее устройство направляет часть потока электронов на переплавляемый электрод, а часть — на ванну жидкого металла, находящуюся в кристаллизаторе. Печи этого типа весьма экономичны, так как плавка идет в зоне электрического поля, полностью тормозящего электроны, отраженные от нагреваемого металла. Высокая температура металла и глубокий вакуум (10^{-4} *мм рт. ст.*) способствуют испарению примесей из металла. Но при переплаве сталей и сплавов, содержащих большое количество газов и легкоиспаряющихся примесей металлов, вакуум в системе падает на 1—2 порядка, до 10^{-2} *мм рт. ст.*, тем самым уменьшается поток электронов, а следовательно, и нагрев. Этот недостаток устраняется в печах второго типа (рис. 54, **б**). В них источники электронов (электронные пушки) помещены в отдельную небольшую по объему вакуумную камеру, что позволяет поддерживать в ней устойчивый вакуум даже при обильном выде-

лении из металла газов и паров. Часть электронных пушек ориентируется на переплавляемый электрод, с остальных пушек поток электронов направляется для поддержания температуры в металлической ванне. В эксплуатации имеются установки, позволяющие получить слитки до 18 *т*; слитки перевозят на слитковозах (цв. рис. VII), а затем они поступают на прокатный стан (цв. рис. VIII).

Таким образом, для того чтобы разбираться в вопросах производства черных металлов, необходимо вникнуть в вопросы вакуумной техники, электроники, физики поверхностных явлений, изучить закономерности взаимодействия металлургических фаз.

Р. Б. Добротин

МОДЕЛИ В ХИМИИ

Где бы ни жил, где бы ни работал современный человек, его повсюду окружают замечательные творения техники: дома и заводы, мосты и самолеты, искусственные луны и грандиозные плотины... Но появлению каждого из этих сооружений, большого или маленького, неподвижного или стремительно несущегося, предшествовала постройка модели. С помощью модели изучают поведение сооружения в естественных условиях.

А что если творцом и конструктором была сама природа? Какую роль может сыграть модель в этом случае?

Стремясь познать тайны окружающего нас мира, человек тоже обращается к моделям. При этом, имея перед собой уже готовое сооружение, человек как бы повторяет путь, пройденный природой, и создает упрощенную копию ее творения — научную модель. Здесь модель выступает в качестве «инструмента познания».

Издавна, чтобы разобраться в таких сложных явлениях, как тяготение, тепловое расширение тел, распространение света, звука и т. п., ученые строили разнообразные модели. Широко использовались они и в химии. Познакомимся с основными видами моделей, применяемых для изучения строения химических соединений, их свойств и разнообразных взаимодействий.

Модель всегда создают с помощью таких средств, которые доступны в данное время человеку. Вот почему первые модели химических явлений были механическими.

Еще три столетия назад человек очень мало знал об электричестве, магнетизме, совершенно не знал о строении атома, но ему были хорошо известны рычаги, блоки, колеса, канаты. Поэтому сцепляющиеся детали разной формы, чаще твердые, иногда гибкие, оказались теми деталями, из которых создавались первые модели химических процессов и химических соединений.

Так, свойства кислот растворять металлы и соли ученые пытались объяснить тем, что мельчайшие частицы кислот обладают ос-

триями и, подобно гибким иглам, проникают в «поры» металлов. Более трехсот лет назад французский химик Николя Лемери писал в своем учебнике химии, что кислоты показывают язык, как тонкое острие какого-нибудь предмета.

Такой была одна из первых механических моделей химических процессов.

Д. Дальтон — создатель атомной теории в химии — при изучении свойств газов также пытался использовать механические модели. Так, например, он представлял себе объем газа в виде кучки дроби. Если два газа смешиваются между собой, то это напоминает, по мысли Д. Дальтона, проникновение более маленьких шариков между более крупными. Теперь хорошо известно, что объем газа заполняется не плотно упакованными частицами, а быстро двигающимися и непрерывно сталкивающимися молекулами со значительными межмолекулярными пространствами. Тем не менее модель Д. Дальтона, несмотря на сильное упрощение, все же помогла ученому разобраться во многих сложных вопросах, касающихся смешения газов. Кстати сказать, через эту модель Д. Дальтон пришел к атомной теории.

Модель из шаров разных диаметров впоследствии часто применялась для объяснения и других химических процессов.

Такой моделью пользовался Д. И. Менделеев для объяснения явления уменьшения объемов при смешении двух жидкостей. Он проделывал опыт: мелкую дробь всыпал в сосуд, заполненный горохом, и дробь как бы исчезала в промежутках между горошинами. Ясно, что исходные объемы, которые занимали дробь и горох, в сумме гораздо больше объема, образовавшегося после смешения. Точно так же, если слить, например, 1 *л* концентрированной серной кислоты с 1 *л* воды, то объем получившегося раствора будет не 2 *л*, а всего около 1 *л* 300 *мл*.

Механические модели широко применяют и сейчас. Так, настоящее царство механических моделей представляет собой современное учение о строении кристаллов — кристаллохимия. Несмотря на то, что атомы или ионы не представляют собой жестких шаров, тем не менее силы отталкивания внешних электронных оболочек настолько велики, что в некоторых случаях молекулы или атомы, соприкасаясь между собой, ведут себя как упругие твердые тела.

Большое значение в современной технике приобрели так называемые «молекулярные сита» — цеолиты, минералы типа алюмосиликатов. Особенность цеолитов состоит в том, что в решетке, образованной атомами кремния Si и алюминия Al, имеются своего рода «окна», ведущие в небольшие полости. Название «молекулярных сит» эти вещества получили потому, что они как бы просеивают молекулы, т. е. размеры «окон» позволяют «протиснуться» внутрь полостей только некоторым молекулам с соответствующими размерами. Молекулы более крупные или разветвленные в «окна» не проникают. Для того чтобы представить себе, может ли данная молекула пройти сквозь такое «окно» в цеолите, надо построить или рас-

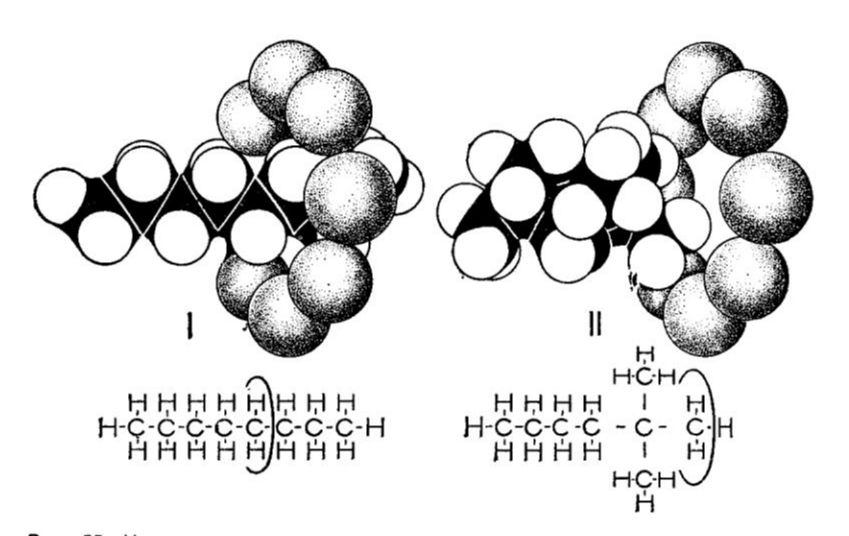


Рис. 55. Молекула октана нормального строения входит в «окно» цеолита (I). Молекула изооктана разветвлена и не может пройти в «окно» (II).
Вверху — модели молекул и «окон», внизу — структурные формулы.

считать механическую модель с учетом размеров окон и молекул (рис. 55).

В ряде случаев бывает важно узнать, как будут располагаться молекулы при образовании кристалла, как пойдет их упаковка. Для этого из твердого материала изготовляют несколько экземпляров моделей молекул достаточно большого размера и начинают всеми возможными способами прикладывать их друг к другу на специальном структуроискателе (рис. 56). Здесь каждый поворот и сдвиг молекулы фиксируется и измеряется. Так, применяя различные варианты, удается отыскать наиболее вероятный способ взаимного расположения молекул и, следовательно, понять и структуру кристалла.

Очень большое распространение модели имеют в органической химии при рассмотрении сложных молекул и, например, при изучении структуры белка.

Однако важно знать не только то, как молекулы или атомы примыкают друг к другу, но и то, какими силами они связаны. В разрешении этого вопроса уже не помогут простые механические модели. Модель химической связи атомов в виде крючков и пружин представляет собой слишком большое упрощение. Изучение такой модели практически почти ничего не дает для понимания химической связи. То, что атомы в химическом соединении связаны немеханически и даже не с помощью притяжения (гравитации), как планеты с Солнцем, ученые поняли очень давно. И поэтому они упорно искали такие физические явления, которые по-

могли бы создать модель, позволяющую описать связь атомов в молекуле.

В начале XIX в. была предложена электрическая или точнее, *электростатическая* модель. Исследование действия электричества на вещество было тогда в большой моде, была изобретена электрическая батарея, изучался процесс разложения веществ электрическим током — электролиз. Хотя природа процесса электролиза тогда еще не была окончательно выяснена, был установлен очень важный факт: при пропускании тока на положительном полюсе чаще всего выделяются неметаллы или их соединения, на отрицательном — металлы. Отсюда возникло предположение: нельзя ли рассматривать соединение металла с неметаллом как связь двух тел, противоположно заряженных. Тогда химическую связь можно моделировать простым притяжением противоположно заряженных частиц.

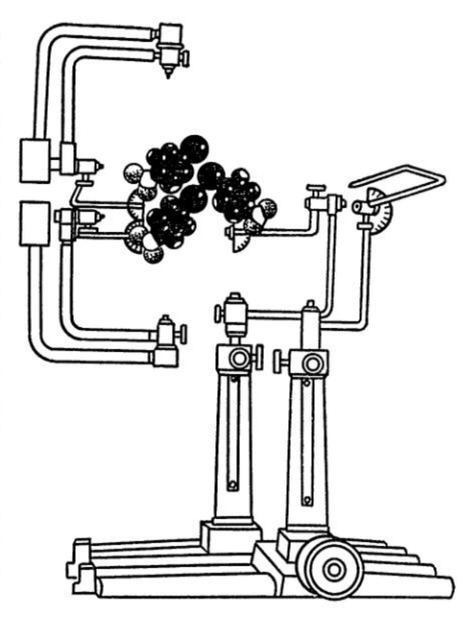


Рис. 56. Структуроискатель для определения способа упаковки молекул при образовании кристалла (видны укрепленные на держателях три модели молекул).

Такую модель химического соединения предложил шведский химик И. Я. Берцелиус. Гениальная догадка шведского ученого очень сильно повлияла на развитие химии. Продолжением этой идеи явилась, в частности, и теория электролитической диссоциации, разработанная его соотечественником Сванте Аррениусом.

Если сравнивать электростатическую модель с механической, можно заметить существенную разницу: электростатическая модель по преимуществу мысленная. С самого начала никто не пытался строить ее из какого-либо материала — медных шариков, проволок, деревянных палочек и т. п.

Как мы увидим далее, большинство моделей используемых в науке, *мысленные*. Но с такими моделями работать чем-то даже удобнее, так как можно представить себе их поведение в разных условиях, предвидеть изменение свойств, одним словом, проводить мысленный эксперимент. Исследуя электростатическую модель, убедились, что она применима не для всех случаев. Так, например, соли, кислоты, щелочи можно представить в виде двух противоположно заряженных частей, но для органических веществ она не-

применима. Такая ограниченность действия модели — обычное явление. Модель не может быть универсальной. Она как модель всегда упрощает многообразные явления природы, которые во всей их сложности очень трудно точно воспроизвести. Именно поэтому никогда нельзя требовать от модели полного и исчерпывающего объяснения фактов.

Электростатическая модель и сейчас широко используется для объяснения некоторых химических свойств. Она позволяет проводить даже довольно точные расчеты. Попробуем, например, исходя из этой модели, подсчитать энергию соединения (рис. 57) ионов натрия и хлора при образовании молекулы хлорида натрия. Для этого предположим, что положительный заряд натрия и отрицательный заряд хлора сосредоточены в центрах их ионов и раздвинуты на расстояния, равные сумме радиусов. Тогда, по закону Кулона, сила взаимодействия зарядов рассчитывается по формуле:

$$F = \frac{e_1 \cdot e_2}{(r_1 \cdot r_2)^2}, \text{ а энергия: } U = \frac{e_1 \cdot e_2}{r_1 \cdot r_2}$$

Расстояние $r_1 + r_2$ между центрами ионов равно $2{,}51 \cdot 10^{-10}$ *м*. Заряды e_1 и e_2 равны друг другу и соответствуют заряду электрона: $e_1 = e_2 = 1{,}602 \cdot 10^{-19}$ *к*. Подставив эти значения в формулу, с учетом переводных множителей, получим энергию присоединения одного иона натрия к одному иону хлора, равную $9{,}18 \cdot 10^{-19}$ *дж*. Эта величина относится пока только к одной-единственной молекуле и для перехода к молю вычисленную энергию следует умножить на число Авогадро $(6{,}02 \cdot 10^{23})$. В результате энергия связи Na — Cl оказывается равной 553 *кдж* на 1 *моль*. При определении энергии опытным путем получается 530 *кдж*. Мы видим, что здесь налицо довольно неплохое совпадение теории, опирающейся на ионную модель, и данных эксперимента. Это особенно важно потому, что исходная модель была очень грубой. В ней, например, не учитывалось то, что атомы не точки и не жесткие шары, а сложные объемные фигуры, которые при соприкосновении должны деформироваться, поляризоваться и т. д. При более точных расчетах можно учесть это, но для многих молекул точного совпадения теории и опыта все равно не получится из-за ограниченности электростатической (ионной) модели.

Очевидно, не всякая химическая связь может быть объяснена с помощью взамодействующих зарядов. Эта модель только приближение, и ее можно использовать лишь для ионных молекул. Главный недостаток ионной модели состоит в том, что она опирается на электростатику. Вместе с тем, система из нескольких неподвижных электрических зарядов всегда неустойчива, и стабильное состояние, в котором находится молекула или кристалл, можно достаточно точно описать только с помощью движущихся зарядов. Именно на этой идее основывается современная модель строения молекул. Так, в современной науке большое значение имеет модель мо-

лекулярных орбиталей, построенная по аналогии с моделью атома. Как известно, атом состоит из ядра, вокруг которого движутся по орбиталям электроны. Точно так же молекулу можно себе представить в виде нескольких положительно заряженных ядер, вокруг которых движутся электроны, принадлежащие всем атомам. Для того чтобы провести расчет на основе такой модели, нужно учесть взамодействие всех ядер с движущимися вокруг отрицательными зарядами. Расчет по такой модели оказывается в большинстве случаев слишком сложным и модель приходится упрощать. Например, можно считать, что вокруг ядер вращается лишь часть электронов, только валентные электроны. Можно исходить и из другого принципа и предположить, что атомы соединяются с помощью пар электронов, образующих связь. Каждая такая пара вращается около двух ядер. Эту модель называют моделью валентных связей.

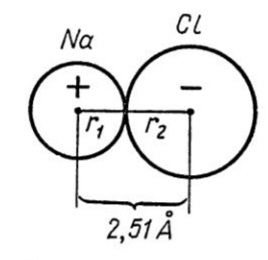


Рис. 57. Электростатическая модель молекулы для количественного расчета энергии связи.

В настоящее время модели, основанные на квантовой теории, являются лучшим способом описания химических связей.

В современной науке существует еще несколько семейств моделей. В первую очередь это *химические* модели.

Мы видели, какие трудности встают перед учеными, когда они пытаются с помощью средств физики описать химические процессы. Поэтому возникает мысль, нельзя ли построить модель химического соединения, пользуясь средствами самой химии. Такие модели действительно созданы.

Наиболее наглядными примерами химических моделей являются модели ферментов. Ферменты — это химические соединения, которые способствуют осуществлению наиболее важных процессов в живых организмах: дыханию, росту, усваиванию пищи и т. п. В состав многих ферментов входят металлы: железо, медь, магний, хром и др. Чрезвычайно сложные соединения, в которых находятся эти элементы, подчас очень трудно изучить или они вообще неизвестны. Однако оказывается, что действие, подобное ферментам, производят элементы ферментов, находясь в составе неорганического соединения: соли, оксида или даже в виде металла. Таким образом, изучение принципа действия многих ферментов может быть проведено с помощью других более простых веществ — моделей ферментов. Конечно, действие такой модели будет отличаться от действия фермента, но мы уже говорили, что модель всегда чем-то не соответствует оригиналу. В том-то и состоит достоинство метода моделирования, что это отличие всегда можно учесть, как бы перевести с языка оригинала на язык модели. Чтобы пояснить смысл химических моделей, воспользуемся еще одним примером — моделями силикатов.

Силикаты — соли кремниевых кислот — представляют для человека едва ли не самые важные вещества после органических со-

единений. Силикаты образуют основную массу горных пород, строительных материалов, стекло, керамику. Однако, несмотря на то что с силикатами человек знаком начиная с каменного века, многое еще остается совершенно неясным в природе и строении этих удивительных веществ. Пока еще не удается построить для силикатов и достаточно хорошую физическую модель, которая дала бы возможность теоретически предсказывать свойства. Опыт тоже не всегда позволяет получить небходимые данные: слишком трудны эти вещества для изучения — тугоплавки, труднорастворимы, реакции в них проходят очень медленно. Поэтому ученые, как бы отказавшись от прямой атаки, пошли обходным путем. Они воспользовались моделями, взяв для этой цели другие вещества, очень похожие на силикаты, но гораздо более доступные для изучения—легче плавящиеся, лучше растворимые, более способные к различным реакциям. Этими веществами оказались соединения металла бериллия с самым активным галогеном — фтором. Соединение BeF_2 удивительно похоже на SiO_2 даже по своему внешнему виду. Силикатам, солям кислоты H_4SiO_4, соответствуют фтобериллаты — соли сложной комплексной кислоты H_2BeF_4. Так, например, цинковая соль кремневой кислоты Zn_2SiO_4 — минерал виллемит — имеет модель в виде соли такого состава Li_2BeF_4. Несмотря на кажущееся различие, ион кремневой кислоты SiO^{-4}_4 очень похож на ион фторбериллата BeF^{-2}_4. Здесь бериллий играет роль кремния, а фтор — роль кислорода. Заметим, кстати, что заряд аниона BeF^{-2}_4 вдвое меньше SiO^{-4}_4, и поэтому во фторбериллатах связи менее жесткие. Модель, по сравнению с оригиналом, получается как бы ослабленной. Уже упомянутый минерал виллемит плавится при температуре 1510 °С, а его модель Li_2BeF_4 — только при 470 °С. Силикат нерастворим в воде, тогда как Li_2BeF_4 легко растворяется и хорошо кристаллизуется из раствора. Ясно, что для химических исследований модельные соединения гораздо доступнее самих силикатов.

Химическую модель применяют в тех случаях, когда не знают деталей строения молекулы исследуемых веществ. Она позволяет как бы отвлечься от неизвестных или неизученных вопросов.

В тех случаях, когда знаний о химическом процессе или соединении особенно недостаточно, используют еще один вид моделей — *математические*.

Приведем пример из химической технологии. Допустим, нам нужно организовать производство какого-то ценного продукта. Продукт этот имеет сложный состав, а процесс его получения, структура молекул и свойства еще недостаточно изучены. Таким образом, осуществить расчет аппаратов на основе имеющихся данных мы не можем. Но ждать, пока проведут исследования, также нельзя: продукт нужен промышленности сегодня. Нам ничего не остается, как провести самим опыты по получению этого продукта, а потом, по данным опытов, построить математическую модель процесса.

Допустим, нам нужно создать установку для крекинга нефти с помощью катализатора. В первом приближении нам достаточно построить математическую модель в виде уравнения например, такого вида:

$$y = a + bx_1 + cx_2 + dx_1x_2,$$

где y — обозначает выход (в процентах) интересующего нас продукта — бензина, x_1 — скорость прохождения сырья через катализатор, x_2 — температура.

Зная приближенно значения условий прохождения реакции, мы можем на первых порах ограничиться двумя крайними значениями скорости и температуры. Изменяя их попарно, можно провести четыре опыта и определить выход бензина.

Результаты опытов запишем в виде таблицы. (Численные значения заимствованы из студенческой дипломной работы кафедры технологии нефти и газа Белорусского технологического института.)

Таблица 3

Результаты опытов по изучению влияния скорости подачи сырья и температуры на выход бензина

Скорость подачи сырья — x_1 (*объем/ч*)	Код	Температура процесса — x_2 (°C)	Код	% выхода бензина y
1,8	+1	490	+1	38,0
1,8	+1	460	—1	35,1
0,7	—1	490	+1	33,1
0,7	—1	460	—1	31,8

В таблице, кроме численных данных об условиях опыта, приведен особый код (+1— для максимального значения, —1 — для минимального). Математический анализ показывает, что четырех опытов достаточно для построения уравнения процесса, приведенного выше. Коэффициенты уравнения a, b, c и d могут быть получены путем комбинации значений y с учетом знаков кода.

Первый коэффициент — a — является просто средним арифметическим всех значений:

$$a = \frac{38,0 + 35,1 + 33,1 + 31,8}{4} = 34,5$$

Для второго и третьего коэффициентов берут знаки кода из первого и второго столбцов соответственно:

$$b = \frac{38,0 + 35,1 - 33,1 - 31,8}{4} = 2,05,$$

$$c = \frac{38,0 - 35,1 + 33,1 - 31,8}{4} = 1,05.$$

Наконец, для расчета последнего коэффициента знаки получают умножением двух соседних кодов при x_1 и x_2:

$$d = \frac{38,0 - 35,1 - 33,1 + 31,8}{4} = 0,8$$

Итак, в результате расчета мы получаем уравнение, математическую модель, дающую первые приближенные представления о процессе:

$$y = 34,5 + 2,05x_1 + 1,05x_2 + 0,8x_1 \cdot x_2$$

Из уравнения видно, что влияние изменения скорости прохождения сырья заметно более сильно, чем температура. Действительно, коэффициент при x_1 (скорости) вдвое больше коэффициента при x_2 (температуре).

Теперь можно исследовать интересующий нас процесс уже более сознательно. С помощью полученной математической модели можно планировать новые опыты, которые позволяют подойти к выбору наилучшего технологического режима.

Основная особенность математической модели в том, что явление или процесс описываются здесь по «откликам» изучаемой системы на различные воздействия или условия. Так, в нашем примере «откликом» был выход бензина, меняющийся при изменении условий — скорости подачи сырья и температуры.

Хотя в математической модели химической системы нет изображения атомов, взаимных связей и т. п., тем не менее в ней отражено главное — законы изменения свойств. Подобные математические модели используют и в теоретической химии для предсказания свойств неизвестных или труднодоступных веществ.

Заканчивая наш краткий рассказ о моделях, отметим, что моделями можно считать и обычные химические формулы, и, в первую очередь структурные. Действительно, изображая атом каждого элемента в виде химического символа и соединяя их одной или несколькими черточками, символизирующими связи, мы получаем модель строения молекулы. Такой тип модели иногда называют знаковой. Знаковая модель позволяет наглядно представить взаимодействия атомов и молекул, предвидеть некоторые свойства вещества.

В заключение можно сказать, что модели, используемые сейчас для описания химических явлений, поражают воображение своим удивительным разнообразием. Это — причудливая коллекция, в которой, наряду с дошедшими к нам из прошлого механическими или электростатическими моделями, встречаются самые современные квантовые. Все эти модели находят себе применение, и каждая занимает подобающее ей место в арсенале средств современной науки. Сказанное не служит, однако, доказательством слабости науки.

Бесконечному разнообразию природы противостоит бесконечное разнообразие средств познания, которыми располагает человеческий разум.

ПРИЛОЖЕНИЕ

С. А. Погодин, А. Н. Кривомазов

ХРОНОЛОГИЯ ВАЖНЕЙШИХ СОБЫТИЙ В НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ

В список включены даты следующих событий: 1) создания основных понятий, теорий, направлений химии; 2) установления ее основных законов; 3) открытия всех химических элементов; 4) открытия важнейших соединений; 5) создания главнейших методов исследования; 6) основания наиболее важных химических и металлургических производств; 7) выхода в свет сочинений, составивших эпоху в истории науки.

V—I тысячелетие до н. э. Известны семь металлов древности: золото, ртуть, серебро, медь, железо, олово, свинец, а также самородная сера и древесный уголь.

Ок. 2000 лет до н. э. Начали получать железо из руд.

Ок. 1500 лет до н. э. В Египте научились добывать соду, получать из древесной золы поташ, варить стекло.

Ок. 450 г. до н. э. Древнегреческий философ-материалист Эмпедокл (490—430 гг. до н. э.) признавал материю вечной; ее первоначалами («стихиями») он считал огонь, воздух, воду и землю, из смешения которых состоят все тела. Позднее это учение воспринял Аристотель (384—322 гг. до н. э.), который, однако, считал «стихии» нематериальными носителями свойств: тепла, холода, сухости и влажности.

Ок. 440 г. до н. э. Древнегреческий философ-материалист Левкипп (5 в. до н. э.), а позже его ученик Демокрит (460—370 гг. до н. э.) учили, что все существующее состоит из атомов и пустоты.

I в до н. э. Римский поэт и философ Тит Лукреций Кар (ок. 99—55 гг. до н. э.) в поэме «О природе вещей» изложил учение об атомах.

II—IV вв. н. э. Возникновение греко-египетской алхимии.

VIII в. Возникновение арабской алхимии.

VIII в. Арабский ученый Джабир ибн-Хайян (ок. 721 — ок. 815) описал получение азотной кислоты, нитрата серебра, нашатыря, сулемы и др.

Ок. 900.[1] Арабский ученый Абу Бакр Мухаммед ибн Закхарийя ар-Рази (865—925) разделил вещества по их происхождению на минеральные, растительные и животные, а также описал химические операции (плавление, фильтрование, перегонку, растворение, выпаривание, возгонку и др.).

XIII в. Немецкий алхимик Альберт Великий (1193—1280) упоминает о мышьяке.

---

[1] Для краткости последующие даты приводятся без слова «год».

XV в. Известен висмут, который долго считали разновидностью олова или свинца.

XVI в. Известны сурьма и цинк, считавшиеся полуметаллами.

XVI в. Швейцарский врач и химик Теофраст Парацельс (1493—1541) провозгласил, что главная цель химии — приготовление лекарств, чем положил начало периоду иатрохимии.

1556. Был опубликован трактат немецкого врача и металлурга Георгия Агриколы (1494—1555) «12 книг о горном деле и металлургии», в котором описаны приемы добычи руд, получения из них металлов и пробирное искусство.

1597. Немецкий врач и химик Либавий (1550—1616) опубликовал обширный трактат «Алхимия», содержащий описание способов получения многочисленных химических препаратов и применения их в медицинской практике.

1648 (год публикации). Голландский врач и химик И. Б. ван Гельмонт (1577—1644) ввел понятие «газ» и описал свойства углекислого газа и «жирных» (горючих) газов.

1658. Немецкий химик И. Р. Глаубер (1604—1668) описал способы получения концентрированных минеральных кислот — серной, соляной и азотной. Он же открыл сульфат натрия («глауберова соль»).

1661. Английский физик и химик Роберт Бойль (1627—1691) в книге «Химик-скептик» определил элементы, как «первоначальные и простые, вполне не смешанные тела, которые не составлены друг из друга, но ... из которых составлены все так называемые смешанные тела и на которые последние в конце концов могут быть разложены».

1667. Немецкий врач и химик И. И. Бехер (1635—1682) в сочинении «Подземная физика» высказал учение, согласно которому все тела состоят из воды и трех «земель»: стеклующейся, горючей и ртутной, соединенных в различных отношениях.

1669. Немецкий алхимик Хенниг Бранд открыл фосфор.

1697—1703. Немецкий врач и химик Г. Э. Шталь (1659—1734), исходя из воззрений И. И. Бехера (см. 1667), создал гипотезу флогистона — материального начала горючести, содержащегося во всех веществах, которые способны либо гореть, либо при прокаливании превращаться в «извести», «земли», «окалины» (т. е. оксиды).

1718. Французский химик Э. Ф. Жоффруа-старший (1672—1731) высказал учение об избирательном сродстве: вещество X, имеющее большее сродство к веществу B, чем вещество A, вытесняет последнее из вещества AB, и составил первую таблицу сродства.

1735. Шведский металлург Г. Брандт (1694—1768) получил кобальт и причислил его к «полуметаллам».

1741. Русский химик М. В. Ломоносов (1711—1765) в работе «Элементы математической химии» (незаконченной и опубликованной только в 1904) дал изложение своей корпускулярной (атомно-молекулярной) теории в приложении к химии.

1744. М. В. Ломоносов в работе «Размышления о причинах теплоты и холода» (опубликована в 1750) подверг критике теорию теплорода и высказал мысль, что теплота — движение мельчайших частиц материи.

1745. М. В. Ломоносов предположил, что горючий газ (водород), выделяющийся при действии кислот на железо, не что иное, как флогистон — материальное начало горючести.

1748. М. В. Ломоносов сформулировал всеобщий естественный закон сохранения материи и движения.

1748. Испанский математик и путешественник А. де Ульоа (1716—1795) сообщил Лондонскому королевскому обществу о новом самородном металле — платине, найденном в Перу у реки Пинто.

1748. По проекту М. В. Ломоносова закончена постройка химической лаборатории Академии наук в Петербурге.

1749. Английские химики-технологи Дж. Робек (1718—1794) и С. Гарбетт начали производство серной кислоты в свинцовых камерах.
1751. Шведский металлург и химик А. Ф. Кронстедт (1722—1765) открыл металл, который назвал никелем.
1752. М. В. Ломоносов сформулировал главную задачу физической химии как изучение химических процессов методами физики, прочитал курс и написал «Введение в истинную физическую химию» (опубликован в 1904).
1756. М. В. Ломоносов, делая опыты обжигания металлов в запаянных сосудах, показал, что их вес после нагревания не изменяется и что мнение Р. Бойля о присоединении тепловой материи к металлам ошибочно.
1763. М. В. Ломоносов опубликовал книгу «Первые основания металлургии или рудных дел», в которой дал оригинальное изложение основ горного дела, получения металлов из руд и пробирного искусства.
1766. Английский физик и химик Генри Кавендиш (1731—1810) описал свойства водорода и высказал мнение, что это флогистон (см. 1745).
1769. Шведские химики К. В. Шееле (1742—1786) и И. Г. Ган (1745—1828) описали получение фосфора из костяной золы.
Ок. 1772. К. В. Шееле получил кислород.
1772. Шотландский химик Даниэль Резерфорд (1749—1819) открыл в воздухе газ, который не поддерживает дыхания и не поглощается раствором едкой щелочи. Позднее А. Л. Лавуазье показал, что это был азот (см. 1774).
1774. К. В. Шееле открыл марганец, хлор и «баритовую землю» (оксид бария).
1774. И. Г. Ган получил марганец, восстановив пиролюзит углем.
1774. Английский химик Джозеф Пристли (1733—1804) получил кислород нагреванием оксида ртути.
1774. Французский химик А. Л. Лавуазье (1743—1794), обжигая олово в герметически запаянных сосудах, нашел, что общий вес веществ, заключенных в сосуде, остается неизменным (см. 1756). Сверх того, он обнаружил, что с металлом соединяется только часть воздуха (кислород), оставшийся же газ (азот) не поддерживает ни дыхания, ни горения.
1772—1777. А. Л. Лавуазье создал кислородную теорию горения, пришедшую на смену флогистонной теории.
1778. К. В. Шееле получил оксид молибдена (VI).
1781. К. В. Шееле получил оксид вольфрама (VI).
1782. Венгерский минералог Ф. И. Мюллер (1740—1825) открыл теллур.
1783. А Л. Лавуазье и французский математик, инженер и химик Ж. Б. Мёнье (1754—1799), пропуская водяной пар над железом при высоких температурах, установили, что вода состоит из водорода и кислорода.
1783. Испанский химик Фаусто де Эльюар (1755—1833) и его брат Хуан Хозе получили металлический вольфрам.
1787. Английские врачи У. Крюикшенк (умер ок. 1810) и А. Крауфорд (1748-1795) открыли «стронциевую землю» (оксид стронция).
1787. Вышел в свет «Метод химической номенклатуры», выработанный комиссией французских химиков под председательством А. Лавуазье. Это был первый опыт системы рациональных названий химических соединений, составленный в соответствии с кислородной теорией.
1789. А. Л. Лавуазье опубликовал «Начальный учебник химии, составленный в новом порядке и согласно современным открытиям».
1789. Немецкий химик М. Г. Клапрот (1743—1817) открыл в смоляной обманке (урановой смолке) уран, но не выделил его, обнаружил «цирконовую землю»—оксид циркония (IV) в минерале цирконе.

1791. Английский химик и минералог У. Грегор (1761—1817) открыл в минерале менаканите (современное название ильменит или титанистый железняк $FeTiO_3$) неизвестную «землю» — оксид титана (IV) TiO_2.

1791. Французский химик Никола Леблан (1742—1806) получил патент на изобретенный им способ производства соды, исходя из поваренной соли. Тогда же было начато промышленное получение соды по Леблану.

1792. М. Г. Клапрот открыл оксид титана (IV) в венгерском шерле (рутиле TiO_2).

1794. Финский химик Юхан Гадолин (1760—1852) открыл в найденном близ Иттербю (Швеция) минерале (позднее названном гадолинитом) неизвестную ранее «землю», которую назвал иттриевой. Впоследствии оказалось, что это смесь оксидов редкоземельных металлов.

1797. Французский химик Л. Н. Вокелен (1763—1829) открыл в сибирской красной свинцовой руде $PbCrO_4$ новый элемент — хром; в следующем году он получил хром в свободном состоянии.

1798. Л. Н. Вокелен обнаружил в минерале берилле оксид неизвестного ранее металла — бериллия.

1799—1806. Французский химик Ж. Л. Пруст (1754—1826) установил закон постоянства состава химических соединений.

1800. Английские естествоиспытатели Э. Карлейль (1768—1840) и У. Никольсон (1753—1815) открыли, что электрический ток разлагает воду на водород и кислород.

1801. Английский химик Ч. Гатчет (1765—1847) открыл колумбий (ниобий) в минерале колумбите.

1801. Мексиканский химик и минералог А. М. Дель-Рио (1764—1849) нашел в одной из мексиканских руд новых металл, который сначала назвал эритронием, но вскоре принял его за уже известный хром. На самом же деле эритроний был ванадием (см. 1830).

1802. Шведский химик А. Г. Экеберг (1767—1813) открыл «танталовую землю» — оксид тантала (V).

1803. М. Г. Клапрот и независимо от него шведские химики И. Я. Берцелиус (1779—1848) и В. Г. Гизингер (1766—1852) открыли «цериевую землю» — оксид церия (IV).

1803. Английский естествоиспытатель У. Х. Волластон (1766—1828) открыл палладий и родий.

1803. Английский химик Дж. Дальтон (1766—1844) составил таблицу атомных весов пяти элементов (H, N, C, S, P), приняв за единицу атомный вес водорода, как наиболее легкого элемента. Открыл закон кратных отношений.

1804. Дж. Дальтон предложил атомы химических элементов обозначить символами, посредством которых изображать атомный состав соединений.

1804. Английский химик С. Теннант (1761—1815) открыл осмий и иридий.

1805. Прибалтийский физикохимик Х. И. Д. Гроттгус (1785—1822) создал теорию электролиза.

1806. Французские химики Н. Клеман (1779—1841) и Ш. Б. Дезорм (1777—1862) открыли первый каталитический процесс при получении серной кислоты камерным способом (катализатором были оксиды азота).

1807. Английский химик Г. Дэви (1778—1829) электролизом едких кали и натра получил щелочные металлы — калий (потассий) и натрий (содий).

1808. Г. Дэви путем электролиза получил барий, стронций, кальций и магний.

1808. Французский химик Ж. Л. Гей-Люссак (1778—1850) открыл носящие его имя объемные законы соединения газов.

1808. Ж. Л. Гей-Люссак и Л. Ж. Тенар (1777—1857) разработали способ получения калия и натрия сильным нагреванием едкого кали или едкого натра с железными стружками, более удобный, чем электролиз едких щелочей (см. 1807).

1808—1810. Дж. Дальтон опубликовал части I и II «Новой системы химической философии», в которых изложил основы своей химической атомистики.

1808—1818. И. Я. Берцелиус (1779—1848) опубликовал свой «Учебник химии», выдержавший пять изданий (последнее издание вышло в 1847—1856), изложенный на основе атомного учения.

1809. Л. Ж. Тенар обнаружил, что действие света возбуждает реакцию соединения хлора с водородом.

1810. Л. Ж. Тенар доказал, что натрий, калий и хлор — элементы.

1811. Итальянский физик и химик А. Авогадро (1776—1856) высказал носящий его имя закон: одинаковые объемы газов при одинаковых физических условиях содержат одинаковое число молекул.

1811. Французский химик-технолог Б. Куртуа (1777—1838) открыл иод в золе морских водорослей.

1813—1814. Ж. Л. Гей-Люссак и одновременно Г. Дэви показали, что иод — химический элемент, похожий на хлор.

1814. И. Я. Берцелиус ввел буквенные знаки атомов химических элементов и опубликовал таблицу атомных весов 41 элемента, приняв атомный вес кислорода равным 100.

1815. Английский врач и химик У. Праут (1785—1850) высказал гипотезу, что водород — первичная материя, из которой построены атомы прочих химических элементов.

1817. Шведский химик Ю А. Арфведсон (1792—1841) открыл литий.

1817. Немецкий химик и фармацевт Ф. Штромейер (1776—1835) открыл кадмий.

1817. И. Я. Берцелиус открыл селен.

1818. Х. Гроттгус открыл первый закон фотохимии: только поглощенный телом свет вызывает в этом теле химическое действие.

1818. Л. Ж. Тенар, действуя разбавленными кислотами при охлаждении на пероксид бария, открыл пероксид водорода.

1812—1819. И. Я. Берцелиус создал электрохимическую теорию и на ее основании построил классификацию элементов, соединений и минералов.

1819. Французские физикохимики П. Л. Дюлонг (1785—1838) и А. Т. Пти (1791—1820) установили носящий их имена закон: произведение удельных теплоемкостей твердых простых тел на атомные веса, образующих их элементов — величина приблизительно постоянная.

1819. Ж. Л. Гей-Люссак впервые построил кривые растворимости солей в воде в зависимости от температуры.

1819—1823. Открыты первые месторождения самородной платины на Урале.

1819. Немецкий химик Э. Митчерлих (1794—1863) открыл изоморфизм.

1826. Французский химик А. Ж. Балар (1802—1876) открыл бром в маточном рассоле, остающемся после кристаллизации поваренной соли из морской воды.

1826. И. Я. Берцелиус опубликовал новую таблицу атомных весов.

1826. Русские горные инженеры П. Г Соболевский (1781—1841) и В. В. Любарский (1795—1852) создали оригинальную методику получения ковкой платины. По их способу в России с 1828 по 1845 чеканилась платиновая монета.

1827. Немецкий химик Ф. Вёлер (1800—1882) получил металл алюминий.

1828. Ф. Вёлер и независимо от него французский химик и фармацевт А. Бюсси (1794—1882) получили металл бериллий.

1828. И. Я. Берцелиус выделил «ториевую землю» — оксид тория (VI) из торита (ортосиликата тория $ThSiO_4$).

1830. Шведский химик Н. Г. Сефстрем (1787—1845) открыл ванадий (см. 1801).

1831. Русский металлург П. П. Аносов (1799—1851) применил микроскоп для изучения строения стали, чем положил начало микроскопической металлографии.

1833. Английский физик М. Фарадей (1791—1867) установил количественные законы электролиза.

1839. Шведский химик К. Г. Мосандер (1797—1858) открыл в цериевых препаратах лантановую землю — оксид лантана (III).

1840. Русский химик Г. И. Гесс (1802—1850) открыл основной закон термохимии — закон постоянства количества тепла.

1841. К. Мосандер открыл «дидимовую землю», позднее разложенную на другие «земли» (см. 1885).

1841. Бельгийский химик Ж. С. Стас (1831—1891) и французский химик Ж. Б. Дюма (1800—1884) определили атомный вес углерода.

1842. Русский химик И. В. Авдеев (1818—1865) установил, что оксид бериллия имеет состав BeO, а не Be_2O_3, как тогда было принято.

1842—1848. Врач Р. Майер (1814—1878), физик Г. Гельмгольц (1821—1894) и английский физик Дж. Джоуль (1818—1889) открыли и обосновали закон сохранения и превращения энергии.

1843. Русский металлург П. Р. Багратион (1818—1876) установил, что золото и серебро растворяются в водных растворах цианидов; это наблюдение позднее явилось основой способа извлечения золота из руд (цианирования).

1844. Русский химик К. К. Клаус (1796—1864) открыл рутений.

1850. Немецкий физик Л. Ф. Вильгельми (1812—1864) ввел понятие скорости химической реакции и дал ее математическое выражение.

1852. Английский химик Э. Франкланд (1885—1899) сформулировал общее понятие валентности.

1854. Английский изобрететель Г. Бессемер (1813—1898) получил сталь продуванием воздуха через расплавленный чугун (патенты выданы в 1855 и 1856).

1854. Французский химик А. Э. Сент-Клер Девиль (1818—1881) создал способ получения алюминия восстановлением его натрием из легкоплавкой соли $NaCl \cdot AlCl_3$.

1858. Итальянский химик С. Канниццаро (1826—1910) на основе закона Авогадро дал точные формулировки понятий атома, молекулы и эквивалента. Он же предложил относить атомные и молекулярные веса к весу атома водорода, принятого за единицу.

1859. Немецкие ученые физик Г. Р. Кирхгоф (1824—1887) и химик Р. В. Бунзен (1811—1899) разработали методы спектрального анализа.

1860. Ж. С. Стас показал, что атомные веса элементов не кратны атомному весу водорода, чем опроверг гипотезу У. Праута (см. 1815).

1860. Международный съезд химиков в г. Карлсруэ по докладу С. Канниццаро (см. 1858) принял предложенные им формулировки понятий атома, молекулы и эквивалента.

1860. Р. В. Бунзен и Г. Р. Кирхгоф спектроскопическим методом открыли цезий.

1861. Русский химик А. М. Бутлеров (1828—1886) изложил основы своей теории химического строения.

1861. Русский химик Д. И. Менделеев предложил понятие «абсолютная температура кипения» (критическая температура).

1861. Р. В. Бунзен и Г. Р. Кирхгоф открыли рубидий при помощи спектрального анализа.

1861. Английский химик Т. Грэм (1805—1869) разделил вещества на кристаллоиды и коллоиды; первые легко диффундируют через мембраны животного происхождения, вторые — не диффундируют.

1861. Английский физик и химик В. Крукс (1832—1919) открыл таллий по зеленой линии его спектра.

1862. Французский химик К. О. Лами (1820—1878) получил металл таллий.

1863. Немецкие химики Ф. Рейх (1799—1882) и И. Рихтер (1824—1898) открыли индий по характерной синей линии спектра.

1864. Французский металлург П. Мартен (1824—1915) изобрел способ промышленного получения литой стали в регенеративных печах.
1865. Австрийский физик И. Лошмидт (1821—1895) приближенно определил число молекул в 1 $см^3$ газа (при 0° С и 760 *мм рт. ст.*).
1866. Шведский ученый X. В. Бломстранд (1826—1897) получил металл ниобий, восстанавливая его хлорид водородом.
1864—1867. Норвежские ученые математик К. М. Гульдберг (1836—1902) и химик П. Вааге (1833—1900) установили закон действующих масс.
1868. Русский металлург Д. К. Чернов (1839—1921) открыл критические точки стали, что послужило научной основой термической обработки стали.
1868. Французский астроном П. Жансен (1824—1907) и английский астрофизик Н. Локьер (1836—1920) обнаружили в спектре солнечной короны линию, принадлежащую еще неизвестному на Земле элементу, названному гелием (см. 1895).
1869. Д. И. Менделеев открыл периодический закон химических элементов.
1869. Английский химик Генри Роско (1833—1915) получил металл ванадий.
1869—1871. Вышел в свет классический труд Д. И. Менделеева «Основы химии», по которому учились многие поколения отечественных химиков (последнее, 13-е издание опубликовано в 1947).
1871. Д. И. Менделеев предсказал существование и описал свойства еще не открытых элементов: экабора, экаалюминия, экасилиция.
1872. Бельгийский химик Э. Сольве (1838—1922) изобрел аммиачный способ производства соды.
1875. Французский химик П. Э. Лекок де Буабодран (1838—1912) открыл предсказанный Д. И. Менделеевым элемент экаалюминий, который назвал галлием.
1875. Немецкий химик К. Винклер (1838—1904) разработал промышленный способ получения оксида серы (VI) посредством окисления оксида серы (IV) кислородом воздуха в присутствии платинированного асбеста при нагревании. Этим он положил начало контактному производству серной кислоты, которое получило развитие только в конце XIX в. В России это производство началось в 1903 г. на Тентелевском заводе в Петербурге (ныне завод «Красный химик» в Ленинграде).
1876. Американский физик-теоретик Дж. У. Гиббс (1839—1903) опубликовал выведенное им правило фаз — основной закон учения о гетерогенных равновесиях.
1879. П. Э. Лекок де Буабодран открыл в минерале самарските «землю», которую назвал самариевой.
1879. Шведский химик Л. Ф. Нильсон (1840—1899) открыл предсказанный Д. И. Менделеевым экабор, назвав его скандием.
1879. Шведский химик П. Т. Клеве (1840—1905) открыл гольмий и тулий.
1880. Ж. Ш. Мариньяк предположил существование «редкой земли» (гадолиний).
1882. Французский химик Ф. Рауль (1830—1901) открыл носящий его имя закон, связывающий давление насыщенного пара растворителя над раствором с давлением пара чистого растворителя и концентрацией растворенного вещества.
1884—1887. Шведский физико-химик С. А. Аррениус (1859—1927) создал теорию электролитической диссоциации.
1884. Французский физикохимик А. Ле Шателье (1850—1936) установил закон смещения химического равновесия в зависимости от внешних факторов (температуры, давления и т. д.).
1884. Голландский физикохимик Я. Г. Вант-Гофф (1852—1911) опубликовал книгу «Очерки химической динамики», где сформулировал основные постулаты химической кинетики.
1885. Австрийский химик К. Ауэр фон Вельсбах (1858—1929) разделил дидим на празеодим и неодим.

1886. П. Э. Лекок де Буабодран открыл диспрозий.
1886. Французский химик А. Муассан (1852—1907) получил фтор в свободном состоянии.
1886. Немецкий химик К. Винклер (1838—1904) открыл предсказанный Д. И. Менделеевым экасилиций, назвав его германием.
1886. Американский изобретатель Ч М Холл (1863—1914) и французский инженер П. Эру (1863—1914) независимо друг от друга разработали способ производства алюминия электролизом раствора его оксида в расплавленном криолите $Na_3[AlF_6]$. Промышленное применение этого способа началось в 1888.
1887. Д. И. Менделеев в монографии «Исследование водных растворов по удельному весу» изложил свою химическую (гидратную) теорию растворов, явившуюся основой представлений о взаимодействии компонентов в растворах и сплавах.
1889. С. Аррениус ввел понятие «активные молекулы».
1890. С. Аррениус разработал теорию гидролиза солей.
1891. Ирландский физик Дж. Стони (1826—1911) предложил термин «электрон» для обозначения электрического заряда одновалентного иона при электролизе.
1893. Швейцарский химик А. Вернер (1866—1919) создал координационную теорию строения комплексных соединений.
1894. Английский физик У. Рэлей (1842—1919) и английский химик У. Рамзай (1852—1916) открыли аргон в атмосферном воздухе.
1895. У. Рамзай и независимо от него П. Клеве открыли гелий в урановых минералах.
1896. Французский физик А. Беккерель (1852—1908) открыл радиоактивность соединений урана.
1898. Английский физик Дж. Дж. Томсон (1856—1940) предложил модель атома, исходя из предположения, что атом состоит из большого числа корпускул (т. е. электронов).
1898. У. Рамзай и английский физик М. Траверс (1872—1961) открыли неон, криптон и ксенон.
1898. Польский ученый Мария Склодовская-Кюри (1867—1934) и австрийский физик Г. К. Шмидт (1865—1949) открыли радиоактивность тория.
1898. М. Склодовская-Кюри и ее муж, французский физик П. Кюри (1859—1906), открыли полоний. Через полгода они совместно с французским химиком Ж. Бемоном открыли радий.
1898. Русский химик Н. С. Курнаков (1860—1941) начал исследования в области растворов и сплавов, приведшие его к созданию физико-химического анализа.
1899. Английский физик Эрнест Резерфорд (1871—1937) нашел, что соединения урана испускают излучения двух различных видов: α- и β-лучи.
1899. Немецкие химики Р. Абегг (1869—1910) и Г. Бодлендер (1855—1904) предложили первую электронную теорию валентности.
1899. Французский физикохимик Андре Дебьерн (1874—1949) открыл радиоактивный элемент актиний.
1899. Э. Резерфорд открыл радиоактивный инертный газ эманацию тория (торон) — изотоп радона ^{220}Rn.
1990. Д. И. Менделеев, У. Рамзай и бельгийский химик А. Эррера предложили включить аргон и другие инертные газы в особую (нулевую) группу периодической системы.
1900. Немецкий физик Ф. Э. Дорн открыл новый радиоактивный газ — эманацию радия (радон).
1900. Русский химик В. Н. Ипатьев (1876—1952) начал исследования каталитических реакций при высоких давлениях и температурах.
1901. Французский химик Э. А. Демарсе (1852—1904) выделил из самариевых препаратов новый химический элемент — европий.

1903. Э. Резерфорд показал, что α-лучи несут положительный заряд. Совместно с английским химиком Ф. Содди (1877—1956) Э. Резерфорд создал теорию радиоактивного распада.

1903. Русский химик Н. С. Курнаков сконструировал носящий его имя самопишущий пирометр.

1903. Русский ботаник и биохимик М. С. Цвет (1872—1919) создал хроматографический анализ.

1904. Русский химик П П Федотьев (1864—1934) разработал физико-химические основы аммиачно-содового процесса.

1905. Американский физикохимик Б. Б. Болтвуд (1870—1927) предположил, что свинец, постоянно присутствующий в урановых минералах, может быть конечным продуктом радиоактивного превращения урана.

1906. Атомные веса элементов принято относить к атомному весу кислорода (0 = 16,000).

1906. Русский химик Л. А. Чугаев (1873—1922) опубликовал монографию «Исследования в области комплексных соединений», в которой, в частности, положил начало применению органических реактивов в неорганическом анализе.

1907. Французский химик Ж. Урбэн (1872—1938) разделил иттербий на два элемента, за одним из которых оставил название иттербий, а другой назвал лютецием.

1909. Немецкий химик Ф. Габер (1868—1934) разработал физико-химические основы промышленности синтеза аммиака из азота и водорода.

1910. М. Склодовская-Кюри и А. Дебьерн получили 0,1 *г* металла радия электролизом хлорида радия.

1910 и след. Русский химик П. П. Федотьев с сотрудниками дал физико-химические основы получения алюминия электролизом криолито-глиноземных расплавов.

1911. Э. Резерфорд предложил ядерную модель строения атома, чем положил начало физике атомного ядра.

1912. Н. С. Курнаков ввел в химию понятие бертоллидов — соединений переменного состава.

1913. Английский физик А. С. Рассел (1888—1972), польский физикохимик К. Фаянс и Ф. Содди сформулировали правила сдвига: излучение α-частицы переводит радиоэлемент на две клетки влево в периодической системе, излучение β-частицы — на одну клетку вправо. Ф. Содди предложил называть «изотопами» (одинаковоместными) радиоэлементы с одинаковыми химическими и спектроскопическими свойствами.

1913. Немецкий физик Ф. Панет и венгерский радиохимик Д. Хевеши предложили метод радиоактивных индикаторов («меченых атомов») для определения растворимости малорастворимых веществ. Широкое применение метод получил начиная с 1950.

1913. Датский физик Н. Бор (1885—1962) создал первоначальную квантовую теорию строения атомов, молекул, атомных ядер и на ее основе в дальнейшем теоретически объяснил периодический закон Д. И. Менделеева.

1913. Немецкий химик М. Боденштейн (1871—1942) начал изучение неразветвленных цепных реакций.

1913—1914. Английский физик Г. Мозли (1887—1915) и голландский физик А. ван ден Брук ввели понятие порядкового (атомного) номера элемента в периодической системе Менделеева, численно равного положительному заряду атомного ядра

1915. Русский химик И. И. Андреев (1880—1919) разработал способ получения азотной кислоты окислением аммиака кислородом воздуха в присутствии платинового катализатора.

1916. Немецкий физик В. Коссель (1888—1956) и американский физикохимик Г. Льюис (1875—1946) разработали электронные теории валентности.

1917. Немецкий радиохимик О. Ган (1879—1968) и немецкий физикохимик Лиза Мейтнер (1878—1968), а также независимо от них Ф. Содди и Дж. Кренстон открыли долгоживущий изотоп протактиния.

1919. Э. Резерфорд осуществил первую ядерную реакцию: при бомбардировке α-частицами атомов азота образуются атомы водорода и кислорода:

$$^{14}_{7}N + ^{4}_{2}He \rightarrow ^{17}_{8}O + ^{1}_{1}H.$$

1919. Советские химики Н. С. Курнаков и С. Ф. Жемчужный (1873—1929) опубликовали исследование водной взаимной системы «сульфат магния — хлорид натрия», способствующее выяснению условий кристаллизации глауберовой соли в заливе Кара-Богаз.

1921. Советские химики В. Г. Хлопин (1890—1950) и И. Я. Башилов (1892—1953) получили из отечественного сырья первые препараты советского радия.

1921. О. Ган открыл изомерию атомных ядер (существование ядер атома одного и того же элемента в метастабильном состоянии).

1922—1923. Чехословацкий химик Я. Гейровский (1890—1967) создал метод полярографического анализа.

1923. Датский химик И. Н. Бренстед (1879—1947) создал протолитическую теорию кислот и оснований.

1923. Голландский химик Д. Костер и венгерский радиохимик Д. Хевеши открыли элемент № 72 — гафний.

1924—1927. В. Г. Хлопин установил носящий его имя закон распределения микрокомпонентов между кристаллами и насыщенным раствором.

1925. Немецкие химики В. Ноддак (1893—1960) и Ида Такке открыли элемент № 75 — рений.

1926. Советский химик Л. В. Писаржевский (1874—1938) в учебнике «Введение в химию» (изд. 2-е вышло в 1930 и под названием «Неорганическая химия») изложил материал с позиций электронного строения атомов и молекул.

1926. Советский химик И. И. Черняев (1893—1966) открыл носящую его имя закономерность трансвлияния в комплексных соединениях платины.

1927. Немецкие физики В. Гейтлер и Ф. Лондон положили начало теории ковалентной связи.

1928. Советский физикохимик Н. Н. Семенов и английский физикохимик С. Н. Хиншелвуд (1897—1967) сформулировали основные положения теории разветвленных цепных реакций.

1929. Под руководством П. П. Федотьева на полузаводской установке выплавлен первый советский алюминий из отечественного сырья.

1932. Американский химик Г. Юри с сотрудниками открыл тяжелый изотоп водорода — дейтерий.

1932. Английский физик Дж. Чедвик открыл нейтрон.

1932. Советские ученые физик Д. Д. Иваненко и физикохимик Е. Н. Гапон (1904—1950) и немецкий физик В. Гейзенберг предложили протонно-нейтронную теорию строения атомного ядра.

1934. Супруги Жолио-Кюри получили искусственные радиоэлементы бомбардировкой легких элементов α-лучами.

1934. Итальянский физик Э. Ферми (1901—1954) получил около 60 новых изотопов при бомбардировке замедленными нейтронами элементов с различными атомными номерами.

1934. Н. Н. Семенов опубликовал монографию «Цепные реакции».

1935—1936. Советский физик И. В. Курчатов (1902—1960) открыл явление ядерной изометрии радиоактивных изотопов стабильных элементов.

1938. (опубликовано в 1939). О. Ган и немецкий физик Ф. Штрассман открыли реакцию деления урана, которая позднее легла в основу действия атомного реактора и атомной бомбы.

1939. Английские физики Л. Альварес и Р. Карног при бомбардировке дейтерия нейтронами получили радиоактивный изотоп водорода — тритий.

1939. Французский радиохимик Маргарита Перрей установила существование элемента № 87 — франция.

1940. Американские ученые Е. Мак-Миллан и П. Абельсон открыли первый трансурановый элемент № 93 — нептуний (при бомбардировке урана нейтронами).

1940. Американские физики Д. Корсон, К. Мак-Кензи и Э. Сегре синтезировали первый изотоп элемента № 85 (астат) при бомбардировке висмута α-частицами.

1940. Советские физики Г. Н. Флёров и К. А. Петржак открыли спонтанное деление ядер урана.

1940—1960. Американский физик Г. Сиборг с сотрудниками синтезировал элементы с атомными номерами: 94 плутоний (1940), 96 кюрий (1944), 95 америций (1945), 97 берклий (1949), 98 калифорний (1950), 101 менделеевий (1955) и 102 (1958). Элементы № 99 — эйнштейний (1952) и № 100 — фермий (1953) обнаружены в образцах, собранных после взрыва термоядерного устройства.

1945. Американские физики Д. Маринский, Л. Глендинин и Ч. Кориэлл методом ионнообменной хроматографии выделили из осколков деления урана два изотопа элемента № 61 — прометия.

1945. Г. Сиборг предложил для трансурановых элементов образовать в периодической системе группу актиноидов.

1958. Советский физик Г. Н. Флёров с сотрудниками сообщил об идентификации элемента № 102.

1960. Под руководством советского физика Л. Ф. Верещагина получены искусственные алмазы.

1961. Американские ученые Б. Кенна и П. Курода обнаружили технеций в урановой смолке.

1961. Американский химик А. Гиорсо с сотрудниками сообщил о синтезе элемента № 103 — лоуренсия.

1961. Установлена новая шкала атомных масс (за единицу принята $^1/_{12}$ массы изотопа $^{12}_{6}C$).

1962. Канадский химик Н. Бартлетт синтезировал химическое соединение ксенона с гексафторидом платины $XePtF_6$.

1962. Американские химики П. Филдс и другие показали, что радон образует устойчивое соединение с фтором.

1962. Американский химик Г. Классен с сотрудниками синтезировал тетрафторид ксенона XeF_4.

1962. Советские физики С. М. Поликанов, В. А. Друин, В. А. Карнаухов и другие открыли спонтанное деление ядер в изомерном состоянии.

1963. Американский химик А. Гросс с сотрудниками синтезировал тетрафторид криптона KrF_4.

1964. Советские физики Г. Н. Флёров, В. А. Друин, Ю. А. Оганесян, С. М. Поликанов, Е. Д. Донец и И. Звара синтезировали элемент № 104 — курчатовий.

1965. Американские физики В. Миерс и Н. Святецкий на основании собственных расчетов показали относительную стабильность ядер в области $Z = 114$ и 126 и $N = 184$.

1969. Г. Н. Флёров с сотрудниками синтезировал элемент № 105 — нильсборий.

В. А. Волков

ВЫСКАЗЫВАНИЯ ВЫДАЮЩИХСЯ ЛЮДЕЙ О ХИМИИ

На протяжении веков химия привлекает внимание не только химиков, но и представителей других профессий, писателей, философов.

Мы приведем высказывания о химии некоторых выдающихся людей.

«Широко распростирает химия руки свои в дела человеческие, слушатели, — говорил М. В. Ломоносов на торжественном собрании Петербургской Академии наук 6 сентября 1751 г. — Куда ни посмотрим, куда ни оглянемся, везде обращаются пред очами нашими успехи ея прилежания»[1].

Похвала химии звучит и в оде М. В. Ломоносова:

«В земное недро ты, Хими́я,
Проникни взора остротой
И, что содержит в нем Россия,
Драги сокровища открой ...»[2].

«Какой только области механических искусств не нужны знания химии! — восклицал французский писатель, философ-просветитель Д. Дидро (1713—1784). — Могут ли обойтись без нее земледелец, металлург, фармацевт, врач, золотых дел мастер, чеканщик монет и т. п. Если бы человечеству пришлось избрать из числа всех наук только три и притом применительно к нашим потребностям, следовало бы предпочесть всем другим наукам механику, естественную историю и химию»[3]. «Перелистайте книги химиков, — писал он, — и вы увидите, сколько внимания, воображения, проницательности и средств требует опыт»[4].

---

[1] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. 2. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1951, стр. 362.

[2] М. В. Ломоносов. Полн. собр. соч., т. 8. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 401.

[3] Д. Дидро. Собр. соч., т. 10. М., Огиз, 1947, стр. 305.

[4] Там же, стр. 341.

Немецкий поэт, мыслитель и естествоиспытатель И. В. Гете (1749—1832) считал, что химия в руках человека является ключом к познанию тайн природы. «Так, новейшая химия занимается главным образом тем, — писал он, — что разъединяет то, что природа объединила. Мы устраняем синтез природы, чтобы изучить ее в отдельных элементах»[1].

Английский социалист-утопист Р. Оуэн (1771—1858) связывал развитие химии с ростом производительных сил общества. «Прямым последствием всякого роста производительных сил, вызванного научными открытиями в области механики или химии, писал он, — является увеличение богатства»[2].

В работах революционного демократа Н. Г. Чернышевского (1828 — 1889) имеется ряд интересных высказываний о химии. «В самом деле,—писал он в 1855 г.,—если какая-нибудь наука может назваться созданием новейшего времени, то это химия, особенно органическая. Кто учился химии лет двадцать тому назад, тому ныне должно совершенно вновь изучать ее, чтобы хотя сколько-нибудь иметь понятие об огромной важности и великих результатах этой науки, одной из драгоценнейших для человека, едва ли не самой важнейшей в наше время из всех естественных наук, и уже ставшей, несмотря на свою молодость, руководительницею нашею и в сельском хозяйстве, и в промышленности, и в физиологии, и в медицине»[3]. «Химия составляет едва ли не лучшую славу нашего века»[4], — писал он в 1860 году. Об огромном будущем своей науки, о безграничных возможностях химии в приложении к самым различным отраслям науки, техники и промышленности говорили отечественные и зарубежные химики. «Расширяя понемногу пяди научной почвы, которые успели уже завоевать русские химики, выступающее поколение поможет успехам Родины больше и вернее, чем многими иными способами, уже перепробованными в классической древности, а от предстоящих завоеваний — выиграют свое и общечеловеческое, проиграют же только мрак и суеверие. Посев научный взойдет для жатвы народной»[5] писал Д. И. Менделеев. Он прекрасно понимал значение химизации для развития промышленности и считал, что «... центр понимания всей современной промышленности должно искать в сознательном пользовании химическими превращениями вещества»[6].

А. М. Бутлеров (1828—1886) мечтал о том времени, когда «химик по некоторым известным свойствам данного тела, зная общие

---

[1] И. В. Гете. Избр. философск. произв. М., «Наука», 1964, стр. 306.
[2] Р. Оуэн. Избр. соч. т. I. М.—Л., Изд-во АН СССР, 1950, стр. 182.
[3] Н. Г. Чернышевский. Полн. собр. соч., т. II. М., Гос. изд-во худ. литературы, 1949, стр. 731.
[4] Н. Г. Чернышевский. Полн. собр. соч., т. VII. М., Гос. изд-во худ. литературы, 1950, стр. 248.
[5] Д. И. Менделеев. Основы химии, изд. 8. СПб., 1906, стр. IV; Соч., т. 24 Л.—М., 1954, стр. 49.
[6] Д. И. Менделеев. Соч. т. 11. Л.—М., 1949, стр. 264.

условия известных превращений, предскажет наперед и без ошибки явление тех или иных продуктов и заранее определит не только состав, но и свойства их. Время это может, даже должно, настать для нашей, науки, а между тем сколько предстоит трудов, какое поле для пытливого ума»[1]. Он глубоко верил в будущее отечественной химической науки. «В настоящее время наша русская химия поставлена на одно из очень почетных мест, — говорил А. М. Бутлеров студентам, — и мы имеем, вы знаете, такие имена, которыми по справедливости можно гордиться. Мало того, мы имеем такой контингент молодых ученых, что участь русской химии вполне обеспечена. Мы уверены, что она не остановится в своем дальнейшем развитии»[2].

Н. Н. Зинин (1812—1880) подчеркивал «многочисленность и разнообразие применений химии почти ко всем моментам жизни и человеческих обществ и отдельного человека, прикосновенность ее к другим отдельным, совершенно самостоятельным отраслям знаний[3]».

«Химия обладает творческой силой в высокой степени, — отмечал французский химик М. Бертло (1827—1907). — Благодаря этой созидательной способности химия приобрела существенную роль в материальном устройстве мира, из нее вытекает применение химии в промышленности и в обществе. Этот характер придает ее методам и результатам способность огромного влияния на общее развитие человеческого сознания»[4].

По мнению шведского физикохимика С. Аррениуса (1859—1927), — химия, «более чем какая-либо другая отрасль знания, лежит в основе современной материальной культуры»[5].

Важное значение химии в развитии производительных сил общества отмечали классики марксизма-ленинизма. «Всякий прогресс в области химии, — писал К. Маркс, — не только умножает число полезных веществ и число полезных применений уже известных веществ, расширяя, таким образом, по мере роста капитала сферы его приложения. Прогресс химии научает также вводить отходы процесса производства и потребления обратно в кругооборот процесса воспроизводства и создает, таким образом, материю нового капитала без предварительной затраты капитала»[6]. Современная промышленность, подчеркивал К. Маркс, используя химию наряду

---

[1] Биографический словарь профессоров и преподавателей имп. Казанского университета, ч. I. Казань, 1904, стр. 280.

[2] Цит. по кн.: Г. В. Быков. Александр Михайлович Бутлеров. Очерк жизни и деятельности. М., Изд-во АН СССР, 1961, стр. 121.

[3] Цит. по кн.: Н. А. Фигуровский и Ю. И. Соловьев. Николай Николаевич Зинин. Биографический очерк. М., Изд-во АН СССР, 1957, стр. 96.

[4] Цит. по кн.: Ю. С. Мусабеков. Марселен Бертло. М., «Наука», 1965, стр. 195.

[5] Цит. по кн.: Ю. И. Соловьев, Н. А. Фигуровский. Сванте Аррениус. 1859—1959. М., Изд-во АН СССР, 1959, стр. 123—124.

[6] К. Маркс и Ф. Энгельс. Соч., т. 23. М., Госполитиздат, 1960, стр. 619.

с машинами и другими методами, постоянно производит перевороты в техническом базисе производства, а вместе с тем и в функциях рабочих и общественных комбинациях процесса труда.

«Поразительно быстрое развитие химии со времени Лавуазье и особенно со времени Дальтона разрушало старые представления о природе ... — писал Ф. Энгельс. — Благодаря получению неорганическим путем таких химических соединений, которые до того времени порождались только в живом организме, было доказано, что законы химии имеют ту же силу для органических тел, как и для неорганических, и была заполнена значительная часть той якобы навеки непреодолимой пропасти между неорганической и органической природой...»[1].

Ф. Энгельсу принадлежит также одно из первых определений химии как науки: «Химию можно назвать наукой о качественных изменениях тел, происходящих под влиянием изменения количественного состава»[2].

В. И. Ленин отмечал «чрезвычайно важное значение» химических производств в развитии производительных сил общества[3]. По свидетельству Н. К. Крупской, «Владимир Ильич всегда с восхищением говорил о химии, придавал ей громадное значение для понимания и развития других, не только естественных наук. Химия — какая это чудесная замечательная наука»[4].

Среди страстных пропагандистов естественных наук, особенно химии, важное место принадлежит А. М. Горькому (1868—1936). Химия для А. М. Горького была одной из самых важных и увлекательных наук. Устами одного из персонажей своей пьесы «Дети солнца», профессора Протасова, Горький страстно пропагандировал химию, веря в могущество химического синтеза: «Прежде всего и внимательнее всего изучайте химию. Это изумительная наука, знаете. Она еще мало развита сравнительно с другими, но уже и теперь она представляется мне каким-то всевидящим оком. Ее зоркий, смелый взгляд проникает в огненную массу солнца и во тьму земной коры, в невидимые частицы вашего сердца, и в тайны строения камня, и в безмолвную жизнь дерева. Она смотрит всюду и, везде открывая гармонию, упорно ищет начало жизни... И она найдет его, она найдет. Изучая тайны строения материи, она создает в стеклянной колбе живое вещество...»[5].

Большую работу по проведению химизации народного хозяйства проводил минералог и геохимик А. Е. Ферсман (1883—1945). В своих многочисленных работах по этой проблеме он подчеркивал, что «химия сейчас на смену старой механической технике при-

---

[1] К. Маркс и Ф. Энгельс. Соч. т. 20, М., Госполитиздат, 1961, стр. 353.

[2] Там же, т. 20, М., Госполитиздат, 1961, стр. 387.

[3] В. И. Ленин. Полн. собр. соч., т. 3, стр. 476.

[4] «Химия в школе», 1969, № 2, стр. 5.

[5] М. Горький. Дети солнца. Сцены. М.—Л., «Искусство», 1950, стр. 18.

ходит со своим завоеванием в самую гущу жизни народов. Наступающий век человечества явится веком химии, химического преобразования природы и ее сил, глубокого использования и превращения бесполезных и мало полезных веществ земли и отбросов производства в высоко практические ценности... — вот где раздолье творческой мысли нового химика!»[1].

О выдающемся значении химии сегодняшнего дня убедительно говорил летчик-космонавт, первый человек, совершивший полет в космос, Ю. А. Гагарин (1934—1968). «Мы, космонавты, по характеру нашей профессии, может быть, раньше, чем кто-либо, сталкиваемся с химией во всех ее чудодейственных проявлениях, — говорил он. — Возьмите, к примеру, топливо, которое двигает наши ракеты, сплавы и металлы, из которых они сделаны, возьмите скафандры, всю особую космическую продукцию — тысячи и тысячи больших и малых вещей, окружающих человека в его пути в космос. Всюду вы встретитесь с химией... На повестку дня освоения космического пространства становятся задачи более грандиозные, чем те, которые мы выполняли до сих пор. На повестку дня становится задача полетов к Луне, к другим планетам нашей Солнечной системы, выход за пределы Солнечной системы, установление связи с другими мирами. Но для этого нужны новые скорости, новые космические корабли, нужно новое оборудование, топливо, и для создания всего этого опять-таки нужны химия и новые материалы, которые по своим качествам были бы выше, чем те, которые мы в настоящее время имеем Все эти задачи ставятся перед химией и мы уверены, что она обеспечит нас всем необходимым...»[2].

Мы закончим нашу публикацию словами обращения по радио к молодежи 16 января 1941 г. академика Н. Д. Зелинского (1861—1953): «В течение всей моей жизни я увлекался химической наукой, и мое увлечение нисколько не ослабело, а наоборот, еще более углубилось в настоящее время. Химия часто одаряла меня величайшими наслаждениями познания еще не разведанных тайн природы. Она дала мне возможность послужить людям, облегчить их труд, избавить от некоторых страданий, порой от гибели. Она помогла мне стать человеком небесполезным для моей Родины. Она определила тот путь, на котором мне удалось принести некоторую пользу для социалистического строительства и обороны Страны Советов. Я уверен, что ни один из тех, кто заинтересуется химией, не пожалеет о том, что он выберет эту науку в качестве своей специальности»[3].

---

[1] А Е. Ферсман. Подсчет нашего богатства. «Огонек», 1928, № 6, стр. 4.

[2] «Комсомольская правда» от 16 января 1964 г.

[3] Н Д Зелинский. Собрание трудов, т. 4. М., Изд-во АН СССР, 1960, стр. 578.

ЛИТЕРАТУРА

Бусев А. И., Бырько В. М. Современные проблемы и методы анализа высокочистых веществ. М., «Знание», 1972.

Вендровский К. В., Шашлов Б. А. Начинающему фотолюбителю. М., «Искусство», 1965.

«Водород — хром» (сборник статей. Ред.—сост. В. В. Станцо и М. Б. Черненко). М., «Наука», 1971

Войткевич Г. В., Федорова Н. Е. Химические элементы в солнечной системе. М., «Знание», 1973.

Вольфкович С. И. Пути производства минеральных удобрений. М., «Знание», 1973.

Голуб А. М. Металлы атомного века. М., «Знание», 1964.

Гольданский В И. Новые элементы в периодической системе Д. И. Менделеева. М., Атомиздат, 1964.

Горюнов Ю. В., Сумм Б. Д. Смачивание. М., «Знание», 1972.

Горюнова Н. А. Семейство алмазоподобных полупроводников. М., «Знание», 1970.

Даванков А. Б. Иониты. М., «Знание», 1970.

Давыдов Я. Д. Качественная металлургия XX века. М., «Знание», 1969.

Дерягин Б. В., Федосеев Д. В. Синтез алмаза из газовой фазы. М., «Знание», 1973

Егоров В. Е. Опыт длится 60 лет. М., «Знание», 1972.

Зоркий П. М. Архитектура кристаллов. М., «Наука», 1968.

Карапетьянц М. Х., Дракин С. И. Строение вещества. М., «Высшая школа», 1967.

Костенецкий К. П., Штанский В А. Металлургический завод будущего. М., «Знание», 1966

Кудрявцев А. А. Составление химических уравнений. М., «Высшая школа», 1968.

Лихтман В. И. Жизнь и смерть металлов. М., «Знание», 1962.

Маркова Е. В., Рохваргер А. Е Математическое планирование химического эксперимента. М., «Знание», 1971

Мельников Н. Н. Новые средства защиты растений. М., «Знание», 1969.

Мишкевич Г. И. Его величество алмаз. Л., «Машиностроение», 1972.

Николаев Л. А. Азот, фосфор калий. М «Знание», 1961.

Орестов И. Л. Электролитическая диссоциация. М., «Просвещение». 1965.

Петербургский А. В. Новые и перспективные комплексные удобрения. М., «Знание», 1971.

Полинг Л. Общая химия. М., «Мир», 1964.

Путешествие в страну элементов (сборник, сост. Л. Власов и Д. Трифонов). М., «Молодая гвардия», 1963

Рудой Б. Л. Новая жизнь стекла. М., «Знание», 1963.

Смолин П. П. Металлы XX века. М., «Знание», 1963.

Соболевский В. И. Благородные металлы. Золото. М., «Знание», 1970.

Соболевский В. И. Благородные металлы. Серебро. М., «Знание», 1971.

Фигуровский Н. А. Открытие химических элементов и происхождение их названий. М., «Наука», 1970.

Химия. Курс для средней школы. Под ред. Г. Сиборга. М., «Мир», 1967.

Хоффман К. Б. Химия для всех. М., «Мир», 1965.

ОГЛАВЛЕНИЕ

* * *

Виктор Абрамович Крицман

КНИГА ДЛЯ ЧТЕНИЯ
ПО НЕОРГАНИЧЕСКОЙ ХИМИИ, Ч. II.
Пособие для учащихся

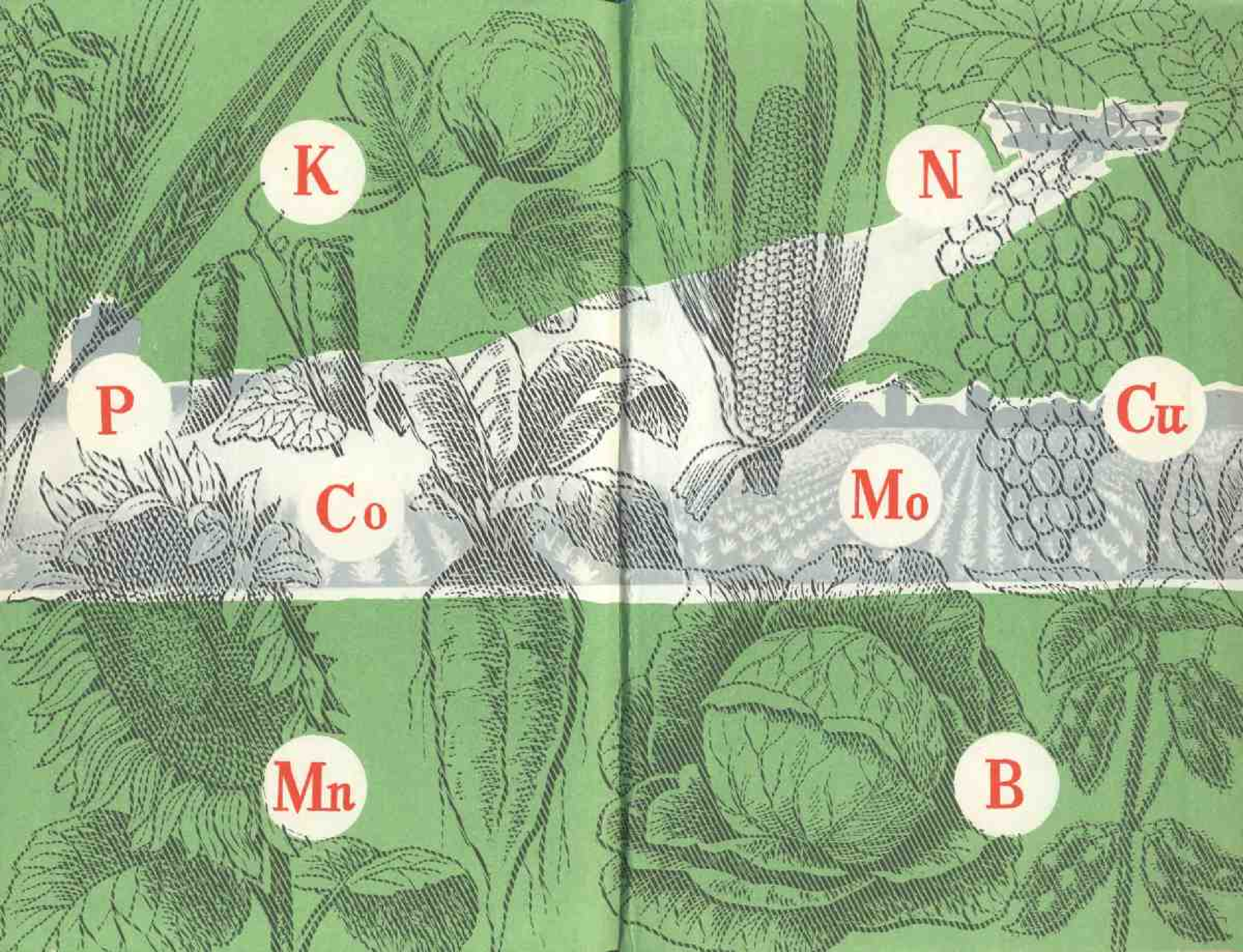
Редактор **Т. В. Вертоградова**
Художественный редактор **В. М. Прокофьев**
Технический редактор **Н. Н. Махова**
Корректор **Н. М. Данковцева**

Сдано в набор 2/II 1974 г. Подписано к печати 6/IX 1974 г. $60\times90^1/_{16}$. Печ. л. 19+вкл. 0,5 п. л. Учетно-изд. л. 20,55+вкл 0,54. Тираж 100 000 экз. А—11573.

«Ордена Трудового Красного Знамени издательство Просвещение» Государственного комитета Совета Министров РСФСР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли Москва, 3-й проезд Марьиной рощи, 41.

Ярославский полиграфкомбинат «Союзполиграфпрома» при Государственном комитете Совета Министров СССР по делам издательств, полиграфии и книжной торговли. 150014 Ярославль, ул Свободы, 97. Зак. 166

Цена без переплета 64 коп., переплет 14 коп.


K
N
P
Cu
Co
Mo
Mn
B

